கரிம வினைகளும் அவற்றின் இயங்குமுறைகளும்

(மேற்பட்டப் படிப்பிற்குரியது)

ஆசிரியர்

டாக்டர் **போ. ச. சுப்ரமணியன்,** எம்.எஸ்ஸி., பிஎச்.டி.

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

த. பா. நி. (க.வெ.) வரிசை எண்—834

கரிம வினைகளும் அவற்றின் இயங்குமுறைகளும்

(மேற்பட்டப் படிப்பிற்குரியது)

ஆசிரியர்

டாக்டர் **போ. ச. சுப்ரமணியன்,** எம்.எஸ்ஸி., பிஎச்.டி.,
மேல் விரிவுரையாளர்,
கரிம வேதியியல் துறை,
சென்னைப் பல்கலைக்கழகம்,
சென்னை.

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition—January, 1979
Number of Copies—1000

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 834

ORGANIC REACTIONS AND THEIR MECHANISMS

Dr. P. S. Subramanian

Price Rs. 20-50

Published by the Tamilnadu Textbook Society under the Centrally Sponsored Scheme of production of books and literature in regional languages at the University level, of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi.

This book has been printed on concessional paper made available by the Government of India.

Printed by:
Mani Printers,
30, Medavakkam Tank Road,
Madras-600 010.

அணிந்துரை

(திரு. செ. அரங்கநாயகம், தமிழகக் கல்வி அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்விமொழியாக ஆக்கிப் பதினெட்டாண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் இளங்கலை வகுப்புவரை மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்று வந்தனர். 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து அறிவியல் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளில் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித்தர முன்வந்துள்ள நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மன நிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்று வருகிறது. இவ்வகையில் கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்களுக்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக்கழகமும் சென்னைப் பல்கலைக்கழகமும் ஆண்டுதோறும் எடுத்துவரும் பெருமுயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்ல வேண்டும்.

வரலாற்றியல், அரசியல், உளவியல், பொருளியல், மெய்ப்பொருளியல், புவியியல் புவியமைப்பியல், மனையியல், கணிதவியல், இயற்பியல், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல், விலங்கியல், தாவரவியல், பொறியியல், சட்டவியல் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் மூலநூல்கள் மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்று இரு வகையிலும் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் நூல்களை வெளியிட்டு வருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான **கரிம வினைகளும் அவற்றின் இயங்குமுறைகளும்** என்னும் இந் நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் **834**ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான **35** நூல்களையும் சேர்த்து இதுவரை **869** நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன. இந் நூல் மைய அரசு, கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின், 'மாநில மொழியில் பல்கலைக்கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்'தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

தமிழில் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும் என்பதே நம் குறிக்கோளாகும். கல்லூரிகளிலும் பல்கலைக்கழகங்களிலும் கலையியற் பாடங்களையும், அறிவியற் பாடங்களையும், தொழில்நுட்ப அறிவுப் பாடங்களையும் பயிலுகின்ற மாணவர்கள் அவற்றைத் தமிழில் பயில வேண்டும் என்பதை வலியுறுத்தி வருவதற்குக் காரணம் தமிழறிவு வளர வேண்டும் என்பதைவிட, தமிழ் மக்களின் அறிவு ஆற்றல் எளிதாக, விரைவாக வளரவேண்டும் என்பதுதான். 'எதிலும் தமிழ் ; எங்கும் தமிழ்' என்னும் குறிக்கோளை நிறைவேற்ற வேண்டிய கடப்பாடு தமிழக ஆசிரியப் பெருமக்களையும் மாணவர்களையும் சார்ந்ததாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக்கழகங்களின் பல்வகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம்கலந்த நன்றி உரித்தாகுக!

செ. அரங்கநாயகம்

பொருளடக்கம்

1. அறிமுகம்

சில அடிப்படைக் கோட்பாடுகள்

வினைகளின் இயங்குமுறை அல்லது வழிமுறை என்றால் என்ன?

கரிமவேதியியலின் ஒரு பெரும் பகுதி வேதியியல் வினைகளின் மூலம் சேர்மங்களை ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றாக மாற்றுவதே யாகும். பொதுவாக, வேதியியல் சமன்பாடுகள் வினைகளின் முதற் பொருள்களையும் முடிவுப் பொருள்களையும் (initial and final products) மற்றும் வினைகளின் சூழ்நிலைகளையுமே (reaction conditions) நமக்கு உணர்த்துகின்றன. அதற்குமேல் எதையும் பொது வாக அவை உணர்த்துவதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, கீழ்க்கண்ட ஹேலஜனேற்ற (Halogenation) வினையை உற்றுநோக்குவோம் :

$$\underset{\text{மீதேன்}\quad\text{குளோரின்}}{CH_4 + Cl_2} \xrightarrow[h\nu]{\Delta\ (\text{அல்லது})} \underset{\text{மீதைல் குளோரைடு}}{CH_3Cl} + \underset{\text{ஹைடிரஜன் குளோரைடு}}{HCl}$$

இச் சமன்பாடு, மீதேனின் (Methane) ஒரு மூலக்கூறும் குளோரினின் ஒரு மூலக்கூறும், வெப்ப அல்லது ஒளிக்கதிர்கள் முன்னிலையில் வினையாற்றி மீதைல் குளோரைடின் மூலக்கூறு ஒன்றையும், ஹைடிரஜன் குளோரைடின் மூலக்கூறு ஒன்றையும் தருகின்றன என்று நமக்கு உணர்த்துகிறது. ஆனால், மீதேனின் ஒரு மூலக்கூறு **எவ்விதமாக** மீதைல் குளோரைடின் ஒரு மூலக்கூறாக மாறுகிறது என்பதை நமக்கு உணர்த்தவில்லை. இது குறித்துக் கீழ்க்காணும் கேள்விக்கணைகளை நாம் தொடுக்கலாம் :

(அ) இவ் வினையின் வேகவீதம் (rate) என்ன ?

(ஆ) இம் மாறுதல் நடப்பது ஒரு படியிலா பல படிகளிலா ?

(இ) பலபடி வினை என்றால் அவை எவை? அவற்றின் வரிசை முறை என்ன ?

(ஈ) வெப்ப நிலையை உயர்த்துவதாலேயும், ஒளிக்கதிர்கள் முன்னிலையிலும் இம் மாற்றம் ஏற்படுவதால் வினையில் இவற்றின் செயல் அல்லது பங்கு யாது ?

ஒரு வினையைப்பற்றி இத்தகைய வினுக்களுக்கு நாம் விடை காணவேண்டுமெனில், அவ் வினையின் இயங்குமுறை அல்லது வழி முறை (mechanism) — அதாவது, வினைபடுபொருள்கள் (reactants) விளைவுப்பொருள்களாக (products) மாற்றமடையும்போது இடைப் படும் ஒவ்வொரு படியின் முழுவிவரமும் — நமக்குத் தெரிய வேண்டும். கரிம வினைகளின் இயங்குமுறைகளை ஆய்வதற்கான சில அடிப்படைக் கோட்பாடுகளை இங்குக் காண்போம்.

கரிம வினைவகைகள்

செயல் முடிவைப்பொறுத்து, கரிம வேதியியலில் உள்ள எண் ணற்ற வினைகளில் பெரும்பாலானவற்றைக் கீழ்க்காணும் விரிவான பிரிவு ஒன்றின்கீழ் வகைப்படுத்தலாம்:

(அ) இடப்பெயர்ச்சி அல்லது பதிலீட்டு வினைகள் (Displacement or Substitution Reactions)

எடுத்துக்காட்டு: $OH^{\ominus} + CH_3Br \rightarrow CH_3OH + Br^{\ominus}$

(ஆ) சேர்ப்பு அல்லது கூட்டு வினைகள் (Addition Reactions)

எடுத்துக்காட்டு: $CH_3{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}$

(இ) நீக்கல் வினைகள் (Elimination Reactions)

எடுத்துக்காட்டு: $CH_3CH_2CH_2Br \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2 + HBr$

(ஈ) அமைப்பு மாற்ற வினைகள் (Rearrangement Reactions)

எடுத்துக்காட்டு: $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}COOH \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$

(உ) ஆக்சிஜனேற்றம் - ஒடுக்கம் வினைகள் (Oxidation-Reduction Reactions)

எடுத்துக்காட்டு: $CH_3{-}\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH}}{-}CH_3 \underset{\text{ஒடுக்கம்}}{\overset{\text{ஆக்சிஜனேற்றம்}}{\rightleftarrows}} CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3$

(ஊ) பலபடி ஆக்கும் வினைகள் (Polymerisation Reactions)

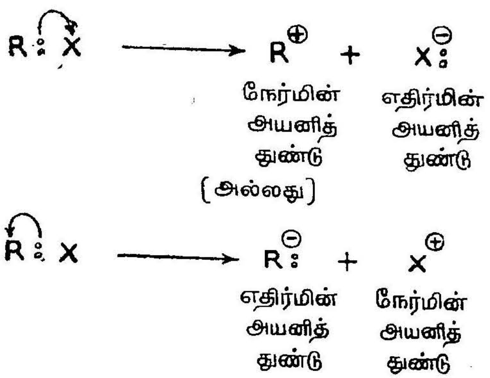
எடுத்துக்காட்டு: $nCH_2{=}CH_2 \rightarrow (CH_2{-}CH_2)_n$

கூர்ந்து நோக்குங்கால், மேற்கண்ட அனைத்துவகை வினை களுக்கும் பொதுவானதொரு தன்மை தெரியவரும். அதாவது, ஒவ்வொரு வினையிலும் வினைபடு பொருள்களில் இருந்த பிணைப்புகள் உடைக்கப்பட்டு முடிவுப்பொருள்களில் புதிய பிணைப்புகள் உருவாகியிருப்பதைக் காணலாம். இதையே சற்று மாற்றிக் கூறுவதானல், கரிம வினைகள் நிகழுகையில் எலெக்ட்ரான்

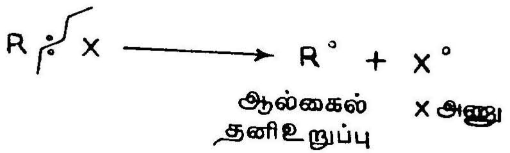
இணைகள் (pairs) பிரிக்கப்பட்டுப் புதிய இணைகள் உருவாக்கப்படுகின்றன எனலாம். ஏனெனில், கரிமச் சேர்மங்களில் உள்ள சக பிணைப்புகள் (covalent bonds) எலெக்ட்ரான் இணைகளாலான பிணைப்புகளாகும்.

வேதியியல் பிணைப்புகளின் ஒருதலைப் பிளவும் சமப் பிளவும் (Heterolytic and Homolytic Bond Cleavages)

ஒரு கரிம மூலக்கூறில் (எடுத்துக்காட்டாக R—X என்ற மூலக்கூறு) உள்ள சகபிணைப்பைப் பிரித்தால் அந்த மூலக்கூறு இரண்டு துண்டுகளாக உடையும். அவ்வாறு துண்டாகும்போது, கீழுள்ளவாறு, ஒரு துண்டு மட்டும் உடைந்த சக பிணைப்பின் இரு எலெக்ட்ரான்களையும் கொண்டுசென்றால் அதைச் சமச்சீரற்ற **அல்லது ஒருதலைப் பிணைப்புப் பாகுபாடு** (Heterolytic bond cleavage) என்று கூறலாம்.



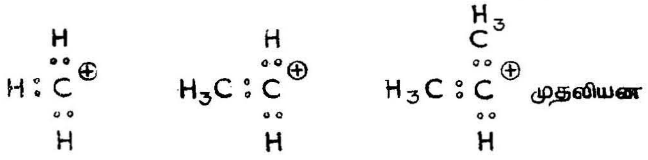
மாறாகக் கீழ்க்காணுமாறு, இரண்டு துண்டுகளும் ஓர் எலெக்ட்ரானைச் சமமாகக் கொண்டு உடைந்தால் அதைச் **சமச்சீர்ப் பிணைப்புப் பாகுபாடு** (Homolytic bond clevage) என்று கூறலாம்.



கார்போனியம் மற்றும் கார்பேன் அயனிகள்

மேலே காண்பதுபோன்று, ஒருதலைப் பிணைப்புப் பாகுபாடு மின்னேற்றமுள்ள (charged) துண்டுகளைக் கொடுக்கிறது. இம்

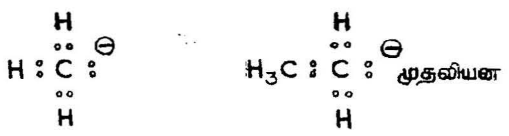
முறையில், முன்பு சகபிணைப்பை ஏற்படுத்திய எலெக்ட்ரான் இணையானது, கரிமத்தொகுதி (organic group) R-ஐ விட்டு X உடன் சென்றுவிட்டால், விளையும் $R^{\oplus}$ என்ற கரிம அயனித்துண்டு, ஆறு எலெக்ட்ரான்களை மட்டும் தன்னிடத்தே கொண்டு (எனவே எலெக்ட்ரான் பற்றாக்குறை) தன் கரிம மையத்தே (carbon centre) ஒரு நேர் மின்சுமையை (+ve charge) ஏற்றவோர் அயனியாக அமைகிறது. இவ்வாறு அமைந்த ஒரு கரிம மையத்தைக் கார்போனியம் அயனி[1] (carbonium ion) என்று கூறுவார்கள். எடுத்துக்காட்டாக,



மீதைல் (methyl) கார்போனியம் அயனி — ஈதைல் (ethyl) கார்போனியம் அயனி — ஐசோபுரோபைல் (isopropyl) கார்போனியம் அயனி

$CH_3^{\oplus}$, $C_2H_5^{\oplus}$, $CH_3\,CH^{\oplus}CH_3$ போன்ற கார்போனியம் அயனிகளைப் பொதுவாக $R^{\oplus}$ என்று குறிப்பிடலாம். சமச்சீரற்ற பிணைப்புப் பாகுபாட்டில், பிணைப்பை உண்டாக்கிய இரண்டு எலெக்ட்ரான்களும் X பகுதியுடன் செல்வதற்குப் பதில் கரிமத் தொகுதியான R உடனேயே தங்கிவிட்டால், எட்டு எலெக்ட்ரான்களைத் (octet) தன்னிடத்தேகொண்ட எதிர்மின் சுமையொன்றை (-ve charge) அதன் கரிம மையத்தே ஏற்ற $R:^{\ominus}$ என்ற அயனி கிடைக்கும். இத்தகையதொரு கரிம மையத்தைக் **கார்பேன் அயனி** (carban ion) என வழங்குவர்.

எடுத்துக்காட்டாக,



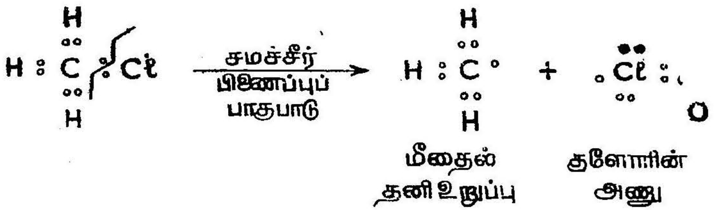
மீதைல் கார்பேன் அயனி — ஈதைல் கார்பேன் அயனி

தனி உறுப்புகள்

முன்பு குறிப்பிட்டபடி, **சமச்சீர்ப்** பிணைப்புப் பாகுபாட்டின்படி R—X என்ற மூலக்கூறைப் பகுத்தால் மின்னேற்றம் எதுவும் பெறாத

1 கார்போனியம் அயனி என்று வழங்குவதைவிடக் கார்போகேட் அயனி (Carbocation) என வழங்குவதே சிறந்ததாகும்.

(uncharged), எலெக்ட்ரான் ஒற்றைகளை (odd or unpaired electron) தங்களிடம் கொண்ட R° மற்றும் X° என்ற இரண்டு பகுதிகள் கிடைக்கும். R° என்ற பகுதி ஓர் ஆல்கைல் (alkyl) தனி உறுப்பாகும் (free radical). எடுத்துக்காட்டாக $CH_3—Cl$ மூலக்கூறில் உள்ள C—Cl பிணைப்பைப் பிளந்தால், மீதைல் தனி உறுப்பும் (CH_3°), குளோரின் தனி உறுப்பும் (Cl°) கிடைக்கும்; உண்மையில் Cl° என்பது ஒரு குளோரின் அணுவே.



CH_3°, $C_2H_5^{\circ}$ போன்ற உறுப்புகளைப் பொதுவாக R° என்று குறிப்பிடலாம்.

குறிப்பு : கார்பன் பிணைப்பைப்போலவே மற்ற வேதியியல் பிணைப்புகளையும் ஒருதலை அல்லது சமச்சீர் முறையில் பகுக்கலாம். அவ்விதம் பகுப்பதால் R–S$^{\ominus}$, R–O$^{\ominus}$ போன்ற எதிர் அல்லது நேர் அயனிகளையும் (cations or anions) R–O° போன்ற தனி உறுப்புகளையும் பெறலாம்.

இரு அடிப்படை இயங்குமுறை வகைகள்

கரிம வினைகள் நிகழுங்கால், வினைபடு மூலக்கூறுகளில் உள்ள பிணைப்புகள் ஒருதலை அல்லது சமச்சீர் முறையில் பிரிக்கப்படுகின்றனவா என்பதைப் பொறுத்து, கரிம வினைகளின் இயங்குமுறைகளைக் கீழ்க்காணும் இரண்டு அடிப்படை வகைகளாகப் பிரிக்கலாம்:

(i) மின் முனைவு அல்லது அயனித் தன்மையுடைய இயங்கு முறைகள் (Polar or Ionic Mechanisms).

(ii) மின் முனைவற்ற அல்லது தனி உறுப்புகள் இடைப்பட்ட இயங்கு முறைகள் (Non-polar or Free-radical mechanisms).

மின் முனைவுள்ள வினைகளில் எலெக்ட்ரான்கள் இணைகளாக (as pairs) மட்டுமே இயங்குகின்றன. ஆனால், மின் முனைவற்ற அல்லது தனி உறுப்பு இயங்குமுறை கொண்ட வினைகள் ஒற்றை எலெக்ட்ரான்களின் இயக்கங்களைப் பொறுத்ததாகும். இவ்வடிப்படை வேறுபாட்டை மனத்தில் கொள்வது அவசியம்.

மின் முனைவுள்ள மற்றும் மின் முனைவற்ற வினைகளின் இயல்புகள் (Characteristics of polar and Non-Polar Reaction)

மின் முனைவுள்ள வினைகள் சாதாரணமாக வாயு நிலைகளில் நிகழ்வதில்லை. இவ்வகை வினைகளின் வேகம் பொதுவாகக் காரங்களாலும் அமிலங்களாலும் பாதிக்கப்படுவதோடன்றி வினை நடக்கும் ஊடகத்தின் அயனி காக்கும் திறனையும் (ion solvating ability) சார்ந்துள்ளது. இவ்வினைகள் ஒளிக் கதிர்களாலோ, ஆக்சிஜனாலோ பெர் ஆக்சைடாலோ பாதிக்கப்படுவதில்லை. இவ்வகை வினைகள் சங்கிலித்தொடர் இயங்குமுறையைக் கொண்டவை அல்ல.

மாறாக, மின் முனைவற்ற தனியுறுப்பு வினைகள் அனைத்துமே சாதாரணமாக வாயு நிலைகளிலேயே நிகழ்கின்றன. பொதுவாக, இவ்வகை வினைகளின் வேகம் காரங்களாலோ, அமிலங்களாலோ பாதிக்கப்படுவதில்லை; வினை நடக்கும் ஊடகத்தின் அயனிகாக்கும் திறனையும் சார்ந்திரா. மேலும், இவ்வகை வினைகளை ஒளிக்கதிர்களும், சிறிதளவே ஆக்சிஜனும், பெர் ஆக்சைடுகளும் பெரிதும் பாதிக்கின்றன. இவை சங்கிலித் தொடர் இயங்குமுறையைக் கொண்டிருக்கின்றன. இவ் வினைகள் மின்முனைவுள்ள வினைகள் நிகழும் வெப்ப நிலையைவிடக் கணிசமான அளவு அதிக வெப்ப நிலையிலேயே நிகழ்கின்றன.

கருக்கவர் வினைப்பொருள்களும், எலெக்ட்ரான்கவர் வினைப்பொருள்களும் (Nucleophilic and Electrophilic Reagents)

கரிம வினைகளின் இயங்குமுறைகளைப்பற்றி ஆழ்ந்தறிய, வினைபடு பொருள்களில் ஒன்றைத் தாக்கி (attacking reagent) என்றும், மற்றொன்றைத் தாங்கி (substrate) என்றும் வகைப்படுத்திக் கொள்வது நலம். எடுத்துக்காட்டாகக் கீழ்க்காணும் வினையில்,

$$\underset{\text{தாங்கி}}{R\text{–}Br} + \underset{\text{தாக்கி}}{O^{\ominus}H} \rightarrow \underset{\text{வினைவுப் பொருள்கள்}}{R\text{–}OH + Br^{\ominus}}$$

R-Br (ஆல்கைல் புரோமைடு) தாங்கியாகும்; ஹைடிராக்சைடு அயனி தாக்கியாகும். பொதுவாக, இரண்டு வினைப்பொருள்களில் ஹைடிராக்சைடு அயனிபோன்று ஆற்றலும் தீவிரமும் மிக்க பகுதியைத் (aggressive partner) தாக்கி எனவும், தீவிரம் குறைந்த ஆல்கைல் புரோமைடுபோன்ற கரிம மூலக்கூறுகளைத் தாங்கி எனவும் கொள்வது நலம்.

வினையின் போது, ஒரு வினைப்பொருளானது ஓர் எலெக்ட்ரான் இணையைத் தாங்கி மூலக்கூறுக்குக் கொண்டுசேர்க்குமானால்

அதைக் கருக்கவர் வினைப்பொருள் (Nucleophilic reagent) என்றும், அத்தகைய வினையைக் கருக்கவர் வினை (Nucleophilic reaction) என்றும் கூறலாம். கருக்கவர் வினைப்பொருள்கள் எலெக்ட்ரான் களைத் தங்களிடம் மிகையாக உடையனவாகவும், எலெக்ட்ரான் குறைவாக உள்ளதோர் இடத்தைத் தாக்கும் தன்மை கொண்டன வாகவும் இருக்கும்.

மாறாக, ஒரு வினைப்பொருளானது தாங்கி மூலக்கூறிலிருந்து எலெக்ட்ரான் இணையொன்றைக் கவரும் தன்மை உடைத்தாயின் அதை எலெக்ட்ரான் கவர் வினைப்பொருள் (Electrophilic Reagent) என்றும், அத்தகைய வினையை எலெக்ட்ரான் கவர்வினை (Electrophilic reaction) என்றும் கூறலாம். எலெக்ட்ரான் கவர் வினைப்பொருள்கள் அவற்றிடத்தே எலெக்ட்ரான் பற்றுக்குறை யுடையனவாகவும், எலெக்ட்ரான்கள் மிகையாகவுள்ளதோர் இடத்தைத் தாக்கும் தன்மை கொண்டனவாகவும் இருக்கும்.

மேற்கண்ட இரண்டு வகை வினைப்பொருள்களுக்கும் எடுத்துக் காட்டுகளாகச் சில முக்கிய வினைப்பொருள்கள் அட்டவணை 1-1-ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை-1.1

கருக்கவர் வினைப்பொருள்கள்	எலெக்ட்ரான் கவர் வினைப் பொருள்கள்
$Cl^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$, $I^{\ominus}$, $OH^{\ominus}$, $SH^{\ominus}$, $RS^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$, RCOO, $^{\ominus}N_3^{\ominus}$, R_3N, RNH_2, NH_3, H_2O, - R-OH, R-O-R முதலியன.	$Br^{\oplus}$, $Cl^{\oplus}$, $NO_2^{\oplus}$, $SO_3^{\oplus}H$, $R^{\oplus}$, $RCO^{\oplus}$ முதலியன.

அட்டவணை 1.1.ஐ உற்றுநோக்கின் லூவிஸ் அமிலங்கள்[1] (Lewis Acids) எலெக்ட்ரான் கவர் வினைப்பொருள்கள் என்பதும், லூவிஸ் காரங்கள் (Lewis bases) கருக்கவர் வினைப்பொருள்கள் என்பதும் புலனாகும்.

[1] விவரங்களுக்கு 'அமிலங்களும் காரங்களும்' என்னும் நூலைக் காண்க. ஆ-ர். கணேச கோபாலகிருஷ்ணன், தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம், 1973.

கருக்கவர் மின் முனைவு வினைகளும், எலெக்ட்ரான் கவர் மின் முனைவு வினைகளும் (Nucleophilic and Electrophilic Ionic Reactions)

ஒரு வினையில் அதன் தாக்கி ஒரு கருக்கவர் வினைப்பொருளா அல்லது எலெக்ட்ரான் கவர் வினைப்பொருளா என்பதைப் பொறுத்து, மின் முனைவு வினைகளைக் கருக்கவர் வினைகள் (Nucleophilic reactions) என்றும், எலெக்ட்ரான் கவர் வினைகள் (Electrophilic reactions) என்றும் மேலும் வகைப்படுத்தலாம். ஆனால், இத்தகைய பகுப்பு மின் முனைவற்ற தனி உறுப்பு இடைப்பட்ட வினைகளுக்குப் பொருந்தாது. ஏனெனில், தனி உறுப்புகள் மின் சமநிலை உடையன (Electrically neutral) ஆகையால், மின்னேற்றம்கொண்ட கருக்கவர் அல்லது எலெக்ட்ரான் கவர் தாக்கிகள் அவற்றின் தன்மைகளை இவ் வினைகளில் உணர்த்தும் வாய்ப்பு மிகமிக அரிது.

கரிம வினைகளின் இயங்குமுறை விதங்கள் (Types of Reaction Mechanisms)

பொதுவாக, வினைகளின்போது அவற்றின் செயல் முடிவுகளையும் தாக்கிகளின் இயல்புகளையும், தாங்கிகளின் இயல்புகளையும் பொறுத்துக் கரிம வினைகளைக் கீழ்க்காணும் இயங்குமுறைத் தன்மைகளைக் கொண்டனவாக வகைப்படுத்தலாம்:

I. மின் முனைவுள்ள வினைகள்

1. அலிபேட்டிக் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகள் (Aliphatic nucleophilic substitution reactions).
2. அலிபேட்டிக் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகள் (Aliphatic electrophilic substitution reactions).
3. அரோமேட்டிக் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகள் (Aromatic nucleophilic substitution reactions).
4. அரோமேட்டிக் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகள் (Aromatic electrophilic substitution reactions).
5. கார்பன்-கார்பன் பல்பிணைப்புகளின் எலெட்க்ரான் கவர் கூட்டு அல்லது சேர்ப்பு வினைகள் (Electrophilic addition reactions of carbon-carbon multiple bonds).
6. கார்பனைல் சேர்மங்களின் கருக்கவர் சேர்ப்பு வினைகள் (Nucleophilic addition reactions of carbonyl compounds).
7. நீக்கல் வினைகள் (Elimination reactions).

8. அமைப்பு மாற்ற வினைகள் (Rearrangement reactions).
9. ஆக்சிஜனேற்றம் — ஒடுக்கம் வினைகள் (Oxidation-reduction reactions).
10. மேற்கண்டவற்றில் இரண்டு அல்லது அவற்றிற்கு மேற்பட்ட வகைகள் இணைந்த வினைகள் (Reactions which are combinations of two or more of the above types).

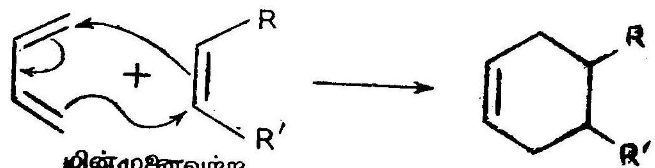
II. **மின்முனைவற்ற தனி உறுப்பு(கள்) இடைப்பட்ட வினைகள்**

1. பதிலீட்டு வினைகள்.
2. பல்பிணைப்புகளின் சேர்ப்பு வினைகள் (Additions to multiple bonds).
3. அமைப்பு மாற்ற வினைகள்.
4. மேற்கண்டவற்றின் இணைப்புகள்.

குறிப்பு : தனி உறுப்பு இயங்குமுறையைக் கொண்ட நீக்கல் வினைகள் மிக அரியன.

III. **மின்முனைவற்ற வளைய வினைகள்** (Cyclic non-polar reactions)

இவ் வகையைச் சேர்ந்த வினைகள், மின் முனைவுள்ள வினைகளைப் போன்றே எலெக்ட்ரான் இணைகளின் இயக்கங்களைக் கொண்டிருந்தாலும், அவற்றைப் போன்று மின்னேற்றத் தன்மையுடையன அல்ல. ஏனெனில், இவற்றில் எலெக்ட்ரான் இணைகள் ஒரே நேரத்தில் வழங்கப்பட்டு வாங்கவும்படுகின்றன (released and accepted simultaneously). இதன் விளைவாக எலெக்ட்ரான்களின் நிகர இழப்போ, பெருக்கமோ கிடையாதாகையால் வினையின் செயல்முறையில் மின் முனைவுகள் (charges) ஏற்பட வாய்ப்பில்லாமல் போகிறது. இத்தகைய வழிமுறை உள்ள வினைகளுக்கு டீல்ஸ் ஆல்டர் வினை (Diels-alder reaction)[1] சிறந்ததோர் எடுத்துக்காட்டாகும்.



மின்முனைவற்ற
வளைய இயங்குமுறை

குறிப்பு : எலெக்ட்ரான் இணைகளின் இயக்கப் போக்கை மேலுள்ளது போன்ற அம்புக்குறிகள் உணர்த்துகின்றன.

[1] அத்தியாயம் 5 காண்க.

வினை இயங்குமுறைகளில் இடைப்படும் இடைநிலைப் பொருள்கள் (Intermediates in Reaction Mechanism)

கரிம வினைகளில் வினைபடு பொருள்கள் விளைவுப் பொருள் களாக மாற்றம் அடையும்போது வினைகளின் இடைநிலைப் பொருளாக (வேதியியல் பிணைப்புகளின் ஒருதலைப்பட்சப் பிளவு களாலும் சமப் பிளவுகளாலும் கிடைக்கின்ற) கார்போனியம் அயனி (R^+), கார்பேன் அயனி (R^-), மற்றும் எலெக்ட்ரான் ஒற்றைகளைக் கொண்டுள்ள CH_3 போன்ற தனி உறுப்புகள் செயல் படுகின்றன. பொதுவாக, இவ் விடைநிலைப் பொருள்கள் வெகு வேகமாகச் செயல்படக்கூடிய திறன்மிக்க பொருள்களாகவும் மிகக் குறைந்த அரைச் சிதைவு நேரம் (half life period) கொண்டன வாகவும் இருக்கும்.

ஒரு வினையின் வழிமுறை (mechanistic pathway) கார்போ னியம் அயனிகளைக் கொண்டதாக இருந்தால் அதைக் கார்போ னியம் அயனி இயங்குமுறை (carbonium ion mechanism) என்றும், உறுப்புகளைக் கொண்டிருந்தால் அதைத் தனி உறுப்பு இயங்கு முறை (free radical mechanism) என்றும் வழங்கலாம்.

கார்போனியம் அயனிகளைப்பற்றிய சில பொது விவரங்கள்

கார்போனியம் அயனிகளின் அரைச்சிதைவு நேரத்தைப் பொறுத்து அவற்றை மிகக்குறைந்த வாழ்நாளுடைய அல்லது நிலைப்பற்ற கணத்தில் மாறுகின்ற அயனிகள் (short lived or transitory carbonium ions) என்றும், நீண்ட வாழ்நாளுடைய அல்லது நிலைப்புள்ள அயனிகள் (long lived or stable ions) என்றும் வகைப்படுத்தலாம். இவற்றில் நிலைப்பற்ற கார்போனியம் அயனிகளே வினைகளின் இயங்குமுறைகளில் வெகுவாக இடை நிலைப் பொருள்களாக அமைகின்றன. எனவே, இவைபற்றிச் சிறிது ஆழ்ந்தறிதல் அவசியமாகும்.

அ. நிலைப்பற்ற கார்போனியம் அயனிகள்

நிலைப்பற்ற வெகு விரைவில் மாற்றமுறும் தன்மையுடைய கார்போனியம் அயனிகளைப் பொதுவாக, கரிமச் சேர்மங்களை லூவிஸ் அமிலங்களுடன் வினைபுரிய வைப்பதன்மூலம் உண்டாக்க லாம். எடுத்துக்காட்டாக ஆல்கஹால்களைப் புரோடானிக் (protonic) அமிலங்களுடன் சேர்ப்பதன் மூலமும், ஆல்கைல் ஹேலைடுகளை (Alkyl Halides) அலுமினியம் குளோரைடுடன் (இஃதொரு லூவிஸ் அமிலம்) வினையாற்ற வைப்பதன் மூலமும் ஆல்கைல் கார்போனியம் அயனிகளை ($R^{\oplus}$) உண்டாக்கலாம்.

$$R{-}\ddot{\underset{..}{O}}{-}H + H^{\oplus} \rightleftharpoons R{-}\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\oplus}{O}}{-}H \rightleftharpoons R^{\oplus} + H_2O$$

$$R{-}Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons R^{\oplus} + AlCl_4^{\oplus}$$

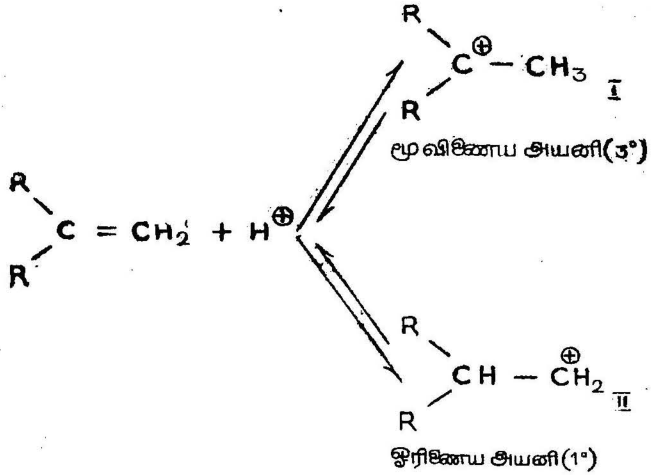
ஆல்கைல் கார்போனியம் அயனிகளை, அவற்றின் கார்பன் மையத்தில் எத்தனை ஹைடிரஜன் அணுக்கள் இணைந்து இருக்கின்றன என்பதைப் பொறுத்து ஓரிணைய (primary), ஈரிணைய (secondary) மற்றும் மூவிணைய (tertiary) கார்போனியம் அயனிகள் என்று வகைப்படுத்தலாம். எடுத்துக்காட்டாக, இரண்டு ஹைடிரஜன் அணுக்களைத் தன்னகத்தேயுடைய $CH_3{-}CH_2^{\oplus}$ (ஈதைல் கார்போனியம் அயனி) ஓரிணைய வகையையும், ஒரே ஒரு ஹைடிரஜனைத் தன்னகத்தே கொண்டிருக்கும் $CH_3{-}\overset{\oplus}{C}H{-}CH_3$ (ஐசோபுரோபைல் கார்போனியம் அயனி) ஈரிணைய வகையையும், ஒரு ஹைடிரஜனைக் கூடத் தன்னகத்தே கொண்டிராத $CH_3{-}\overset{\oplus}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}{-}CH_3$ (t-புயூடைல் கார்போனியம் அயனி) மூவிணைய வகையையும் சார்ந்தனவாகும். இந் நூலில் ஓரிணைய வகைக்கு 1° என்றும், ஈரிணைய வகைக்கு 2° என்றும், மூவிணைய வகைக்கு 3° என்றும் குறியிட்டு ஆளப்பெறும்.

ஆல்கைல் கார்போனியம் அயனிகளைப்பற்றி நாம் அறிய வேண்டிய முக்கியமான அம்சம் அவற்றின் ஒப்புமான உறுதித் தன்மையாகும். ஆல்கைல் கார்போனியம் அயனிகளின் உறுதித் தன்மை கீழ்க்காணும் வரிசை முறையில் அமைந்துள்ளது :

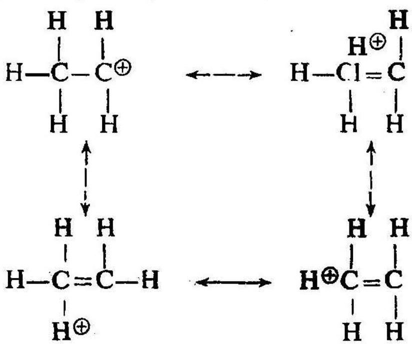
$$\begin{array}{ccccc} 3^\circ & > & 2^\circ & > & 1^\circ \\ (CH_3)\,C^{\oplus} & > & (CH_3)_2\overset{\oplus}{C}H & > & CH_3\overset{\oplus}{C}H_2 \end{array}$$

வினைகளின்போது எவ்வளவு எளிதில் ஆல்கைல் கார்போனியம் அயனிகள் உருவாகும் என்பதும் மேற்கண்ட வரிசைப்படியே அமையும். இதன் விளைவாக, ஒரு வினையின்போது இம் மூன்று வகைக் கார்போனியம் அயனிகளும் உருவாவதற்கான சூழ்நிலை இருக்குமாஞல் உறுதி மிகுந்த மூவிணைய கார்போனியம் அயனியே முன்னுரிமை பெற்று எளிதில் உருவாகும். அடுத்து ஈரிணைய அயனியும், இறுதியாக ஓரிணைய அயனியும் உருவாகும்.

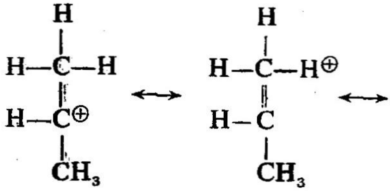
எடுத்துக்காட்டாகக் கீழ்க்காணும் கார்பன் - கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பைக்கொண்ட ஆல்கீனை ஒரு லூவிஸ் அமிலத்துடன் செயல்படுத்தினுல் இடைநிலைப் பொருளாக மூவிணைய கார்போனியம் அயனியே (I) ஓரிணைய கார்போனியம் அயனியை (II) விட வெகுவாக உருவாகிச் செயல்படும்.



3°, 2°, 1° கார்போனியம் அயனிகளின் உறுதித் தன்மை ஏன் $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ என்ற வரிசையில் உள்ளது என்பதைக் குறை இணைப்பு (hyper conjugation) அல்லது இணைப்பிலா உடனிசைவுக் (nobond resonance) கோட்பாட்டின்மூலம் விளக்கலாம். சான்ருக, ஓரிணைய ஈதைல் கார்போனியம் அயனிக்குக் கீழ்க்காணும் நான்கு உடனிசைவு அமைப்புகளை (structures) மட்டுமே எழுதமுடியும்.

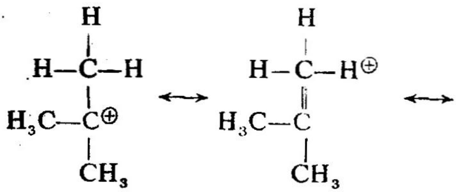


ஆனுல் ஈரிணைய ஐசோபுரோபைல் கார்போனியம் அயனிக்கு இது போன்று ஏழு அமைப்புகளை எழுதலாம்.



இதுபோன்ற கட்டமைப்பை மீதமுள்ள ஐந்து ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்கும் எழுதினால் மேலும் 5 அமைப்புகள் கிடைக்கும். (மொத்தம் 7.)

மூவிணைய t புயூடைல் அயனிக்கு இவ்வகையில் $9 + 1 = 10$ அமைப்புகளை எழுதமுடியும்.

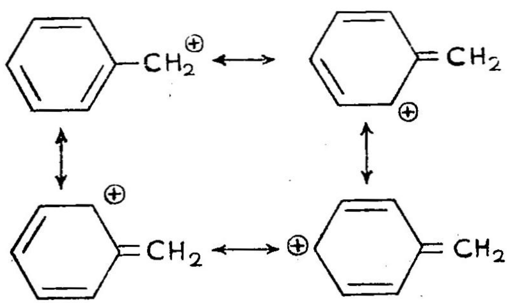


இதுபோன்ற மற்ற 8 அமைப்புகள்.

ஆல்கைல் கார்போனியம் அயனிகளைவிட அல்லைல் (Allyl) கார்போனியம் அயனிகளும், பென்சைல் (Benzyl) கார்போனியம் அயனிகளும் மேலும் அதிக உறுதியையும் விரைவில் உருவாகும் தன்மையையும் பெற்றனவாகும். ஏனெனில், இவற்றில் உள்ள நேர்மின் சுமை உடனிசைவு விளைவால் (resonance effect) மேலும் சிறப்பாகப் பரப்பப்படுகின்றது (delocalised).

$$CH_2 = CH-CH_2^{\oplus} \longleftrightarrow C^{\oplus}H_2-CH = CH_2$$

அல்லைல் கார்போனியம் அயனி



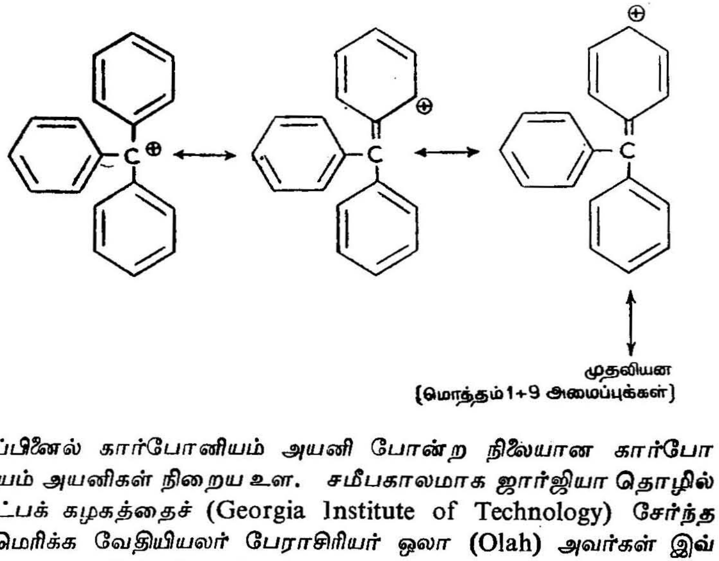
பென்சைல் கார்போனியம் அயனி

மேற்கண்டவற்றின் சாரமாக, கார்போனியம் அயனிகளின் இறுதி உறுதித்தன்மை வரிசை முறையை, அதாவது,

பென்சைல், அல்லைல் $> 3° > 2° > 1°$, மனத்தில் கொள்வது அவசியமாகும்.

ஆ. நிலைப்புள்ள கார்போனியம் அயனிகள்

இதற்கு எடுத்துக்காட்டாக முப்பினைல் (Triphenyl) கார்போனியம் அயனியைக் கூறலாம். இது ஏன் மற்றவற்றைவிட நிலையானது எனில், உடனிசைவு விளைவின்மூலம் இதன் கார்பன் மையத்தில் உள்ள நேர்மின்சுமை அருகில் உள்ள மூன்று பினைல் வளையங்களுக்கும் கீழுள்ளவாறு பத்து அமைப்புகளின் மூலம் பரவலாக்கப்படுமாதலால் எனலாம். நான்கு உடனிசைவு அமைப்புகள்கொண்ட பென்சைல் அயனி, மூவிணைய ஆல்கைல் அயனியைவிடவும் உறுதியானது என்றால், பத்து உடனிசைவு அமைப்புகளின் மூலம் மேலும் அதிக அளவில் மின்சுமை சிறப்பாகப் பரவலாக்கப்பட்டதோர் உடனிசைவுக் கலப்பைக் (resonance hybrid) கொண்ட முப்பினைல் கார்போனியம் அயனி, ஒரு நிலைப்புள்ள கார்போனியம் அயனியின் தன்மை அடைவதில் வியப்பில்லை.

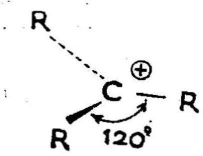


[மொத்தம் 1+9 அமைப்புக்கள்]

முப்பினைல் கார்போனியம் அயனி போன்ற நிலையான கார்போனியம் அயனிகள் நிறைய உள. சமீபகாலமாக ஜார்ஜியா தொழில் நுட்பக் கழகத்தைச் (Georgia Institute of Technology) சேர்ந்த அமெரிக்க வேதியியலர் பேராசிரியர் ஒலா (Olah) அவர்கள் இவ்வகை அயனிகளைப்பற்றி மிகச் சிறப்பான ஆய்வுகளை நடத்திக் கொண்டிருக்கிறார்.

இ. கார்போனியம் அயனிகளின் உருவமைப்புகள் (Configuration of Carbonium ions)

கார்போனியம் அயனிகள் பின்வருமாறு (படம் 1.1) தட்டையான, 120° இணைப்புக் கோணங்களைக்கொண்ட, sp^2 இனக்கலப் படைந்த பிணைப்புகளை (sp^2 hybridised bonds) உடையனவாகும்.



படம் 1.1

இது போன்றதொரு வடிவமைப்பு (Geometry) உடனிசைவு விளைவின் மூலமாகவோ பிணைப்பில்லா உடனிசைவு மூலமாகவோ கார்போனியம் அயனிகளின் நிலைப்பாக்கலுக்கு (stabilisation) இன்றியமையாததாகும். ஒரு மூலக்கூறின் உருவமைப்பு (படம் 1.1), தட்டையான 120° பிணைப்புக்கோண வடிவமைப்பை அதனின்று உருவாகும் கார்போனியம் அயனி பெறுவதற்குத் தடையாக அமையுமானால், அக் கார்போனியம் அயனி பொதுவாக உருவாவதில்லை. இதற்கான எடுத்துக்காட்டுகளை இந் நூலின் பின்வரும் அத்தியாயங்களில் காணலாம்.

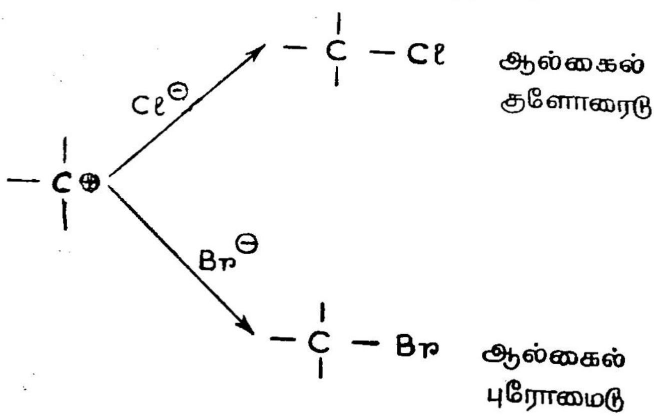
ஈ. கார்போனியம் அயனிகளின் வினை இயல்புகள் (Reactions of Carbonium ions)

நாம் ஏற்கெனவே அறிந்தவாறு கார்போனியம் அயனிகள் எலெக்ட்ரான் பற்றுக்குறையுடையவை (electron deficient). எனவே, அவற்றின் வினை இயல்பு ஏதாவதொரு வழிவகையில் இப் பற்றுக்குறையைத் தீர்த்துக்கொள்வதாகும். கீழ்க்காணும் நான்கு முறைகள் அவற்றுள் முக்கியமானவையாகும்.

(i) கருக்கவர் வினைப்பொருளுடன் சேர்தல்: வினை நிகழும் ஊடகத்தில் எதிர்ப்படும் எந்தக் கருக்கவர் வினைப்பொருளுடனும் கார்போனியம் அயனிகள் சேரலாம்.

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}\oplus \; Nu: \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-Nu$$

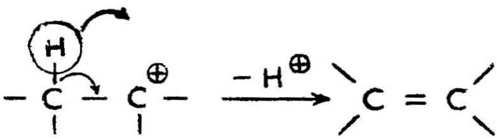
ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட வகையைச் சார்ந்த கருக்கவர் வினைப்



பொருள்கள் ஊடகத்தில் இருந்தால், விளைவுப் பொருள் ஒரு கலவையாகவே (அதாவது ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட வகையைச் சார்ந்த

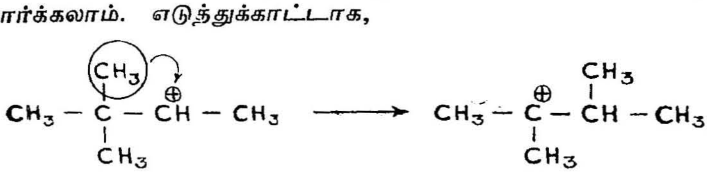
கருக்கவர் வினைப்பொருள்களும் வினைபுரிவதால் உண்டாகும் கலவை) இருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, கார்போனியம் அயனிகள் உருவாகியுள்ள ஓர் ஊடகத்தில் குளோரைடு அயனிகள் புரோமைடு அயனிகள் இரண்டும் இருந்தால் கிடைக்கும் விளைவுப்பொருள் குளோரைடும் புரோமைடும் கலந்த ஒன்றாகவே இருக்கும்.

(ii) அண்டைக் கார்பனிலிருந்து ஒரு புரோட்டானை நீக்குதல் : இவ்வகை வினைகளில் கீழ்க்காணுமாறு கார்போனியம் அயனி அண்டையிலுள்ள கார்பனிலிருந்து ஒரு புரோட்டானை நீக்கியதால் கிடைக்கும் எலெக்ட்ரான் இணையைக்கொண்டு தன் பற்றுக் குறையை ஈடு செய்து கொள்கிறது



வினை (i)-க்கும் இதற்கும் முக்கிய வேறுபாடு என்னவென்றால் வினை (i) இரண்டு வெவ்வேறு மூலக்கூறுகளின் ஒரு கலப்பு வினை (intermolecular reaction) ; ஆனால், வினை (ii) ஒரே மூலக் கூறின் உட்சார்ந்த (intramolecular) வினையாகும்.

(iii) உறுதி மேம்பட்டதொரு கார்போனியம் அயனியாக அமைப்பு மாறுதல் (Rearrangement to a more stable carbonium ion): வினையின்போது உருவாகும் ஒரு கார்போனியம் அயனி, அதன் அண்டைக்கார்பனிலிருந்து ஒரு ஹைடிரஜன் அணுவோ ஆல்கைல் தொகுதியோ புலம் பெயர்வதன் (migration) வாயிலாக உறுதி மேம்பட்டதோர் அயனியாக மாறுவதற்கான ஒரு வாய்ப்பு இருக்குமானல் அத்தகையதோர் அமைப்பு மாற்றத்தைப் பொது வாகக் கார்போனியம் அயனிகள் இடைப்பட்ட வினைகளில் எதிர் பார்க்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக,



ஈரிணைய கார்போனியம் அயனி (உறுதிக் குறைவு) — மூவிணைய கார்போனியம் அயனி (உறுதி மிகைவு)

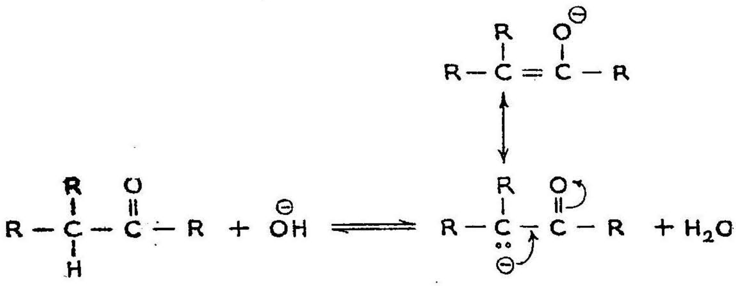
அமைப்பு மாற்றத்தால் மேற்கண்டவாறு விளையும் உறுதிமேம் பட்ட கார்போனியம் அயனி **அதன்** எலெக்ட்ரான் பற்றுக்குறையை

வினை (i) மூலமோ அல்லது வினை (ii) மூலமோ, அடுத்துச் செயல் பட்டு ஈடுசெய்து கொள்ளலாம்.

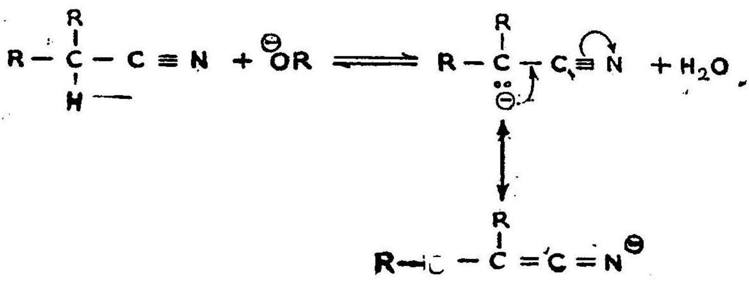
சரித்திர ரீதியாக, கார்போனியம் அயனிகளைப்பற்றி வேதியிய லர்களுக்கு அறிவுறுத்தியதே மேற்கண்ட அமைப்பு மாற்றவினைகளை முதன் முதலில், குறிப்பாக டெர்பீன்களைப் (terpene) பற்றிப் பயி லும்போது கண்டறிந்து நுண்ணறிவின் திறன்கொண்டு ஆய்ந்த தால்தானாகும்.

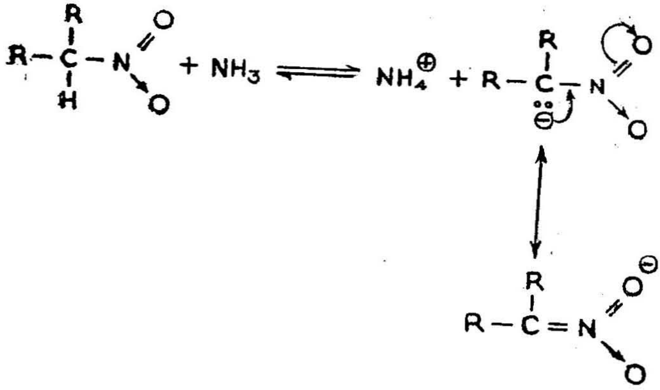
கார்பேன் அயனிகளைப்பற்றிச் சில விவரங்கள்

கார்பனைல் (C = O), சயனோ (CN), நைட்ரோ (NO_2) போன்ற மிகவும் எலெக்ட்ரான் கவரும் இயல்புள்ள தொகுதிகளை அண்டைக் கார்பன் அல்லது கார்பன்களில் கொண்டுள்ள சில கரிம மூலக்கூறு களை லூயிஸ் சாரங்களின் (Lewis bases) முன்னிலையில் வினையாற்றச் செய்தால் கார்பேன் அயனிகளை (carban ions) வினை இடைநிலை பொருள்களாக உண்டாக்கலாம் :

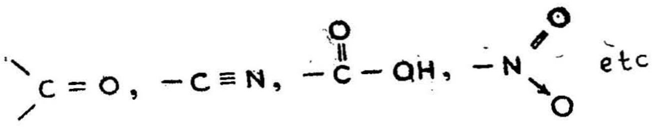


உடனிசைவு விளைவால் உறுதி அதிகமாக்கப்பட்ட கார்பேன் அயனி [Resonance - stabilised carbanion]





இம் மூன்று மூலக்கூறுகளிலிருந்தும் விளையும் கார்பேன் அயனிகளில் உள்ள எதிர் மின்சுமையானது உடனிசைவு விளைவின் மூலம் அண்டையில் உள்ள எலெக்ட்ரான் வாங்கிகள் (Electron sinks) வழியாகப் பரவலாக்கப்படுவதைக் காணலாம். இதனால் இக் கார்பேன் அயனிகளின் உறுதித்தன்மையும் அதிகரிக்கிறது, மற்றும் இவை உருவாவதற்கான இயக்கும் சக்தியும் (driving force) பெறப்படுகிறது. மற்றோர் அம்சமும் இங்குக்கவனிக்கப்பட வேண்டும். அதாவது கார்பேன் அயனிகள் மீதுள்ள எதிர் மின்னேற்றத்தின் வீரியத்தைப் பரவலாக்கக் கூடிய சக்தி கொண்ட கார்பனைல் சயனோ, நைட்ரோ போன்ற தொகுதிகள் எல்லாம் பல்பிணைப்புகளைத் தம் மகத்தே கொண்டன (group having multiple linkages):

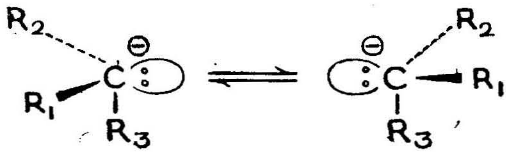


இத்தகைய தொகுதிகளை அண்டையில் கொண்டுள்ள கார்பனில் இணைந்திருக்கும் ஹைடிரஜன் அணுக்கள் மற்றவற்றைவிட அமிலத் தன்மை மிகுந்தன எனலாம். அதாவது அவற்றை மற்றவற்றைக் காட்டிலும் எளிதாகப் புரோட்டான்களாக வெளியேற்றலாம். ஆல்ஃபா (α, Alpha) ஹைட்ரஜன்கள் என்று அழைக்கப்படும் இவ்வணுக்களை வீரியகாரங்களின் (strong bases) முன்னிலையில் எளிதில் புரோட்டான்களாக வெளிப்படுத்தலாம். இதனால் உண்டாகும் கார்பேன் அயனிகள் மேற்கண்டவாறு உடனிசைவு விளைவின் வாயிலாக உறுதி மேம்பாடு அடைகின்றன. எனினும், இவைகளின் அரைவாழ்வு நேரம் (half life period) கார்போனியம் அயனிகளைப் போன்று மிகக் குறைவே. ஆகவே, இவையும் வேக

மாக வினையாற்ற வல்லவையாகும். எவ்விதங்களில் இவை வினையாற்றி அவற்றிலுள்ள எலெக்ட்ரான் மிகுதியைச் சமன்செய்து கொள்கின்றன என்பதைக் குறிப்பாகக் கார்பனைல் வினைபுரி தொகுதியின் (corbonyl functional group) வினை வகைகளைப்பற்றி ஆயும் பின்வரும் அத்தியாயங்களில் காணலாம்.

கார்பேன் அயனிகளின் உருவமைப்பு

கார்பனின் வடிவமைப்பைப்போலவே, கார்பேன் அயனிகளின் வடிவமைப்பும் ஒரு நான்முகி என்றே கருதப்படுகிறது. ஆனால், இத்தகைய, வடிவமைப்பு, திடமான ஒன்றாக இல்லாமல் தானாகவே படம் 1.2-ல் காட்டியவாறு எளிதில் தலைகீழாக்கம் (inversion) அடையக்கூடிய ஒன்றாகும்.



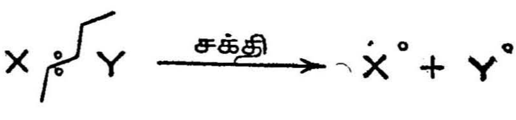
படம் 1.2 கார்பேன் அயனியின் நான்முகி வடிவமைப்பு

தனி உறுப்புகளைப்பற்றிச் சில விவரங்கள்

தனி உறுப்புப் பற்றியும் அவையிடைப்படும் **வினைகளைப்** பற்றியும் பத்தாம் அத்தியாயத்தில் காண்க.

வேதியியல் பிணைப்புகளின் சில இயல்புகள்

(அ) பிணைப்பு ஆற்றல் (Bond Energy) : பிணைப்பு ஆற்றல் அல்லது பிணைப்பு வலிமை (strength) என்பது ஒரு மூலக்கூறில் உள்ள ஒரு பிணைப்பை இரண்டு சம பகுதிகளாகப் பிரிக்கத் தேவைப்படும் ஆற்றலாகும் :



இவ்வாறு பிரிந்த இரண்டு பகுதிகளும் (அணுக்களும்) மறுபடியும் பிணைப்பை உண்டாக்க இணையும்போது அதே அளவு சக்தி வெளிப்படுகிறது. இதுவே பிணைப்பு உருவாக்கலின் வெப்பம் (Heat of formation) ஆகும். பிணைப்பு ஆற்றல்கள் ஒவ்வொரு பிணைப்புக்கும், அதே பிணைப்பு எந்தக் கட்டமைப்புச் சூழ்நிலையில் அமைந்துள்ளது என்பதைப் பொறுத்து வேறுபட்டு இருக்கும். அவற்றின் சரியான மதிப்புகளை வினைகளின் வெப்ப அளவை (Calorimetry) வாயிலாகவும் நிற நிரல் முறைகளின் (Spectroso

copic methods) வாயிலாகவும் கணிக்கலாம். இத்தகைய புள்ளி விவரங்கள் கரிம வினைகளின் இயங்கு முறைகளைப்பற்றி நுணுகி அறிய உதவும். சில முக்கியப் பிணைப்பு ஆற்றல்களின் விவரங்கள் அட்டவணை 1.2-ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

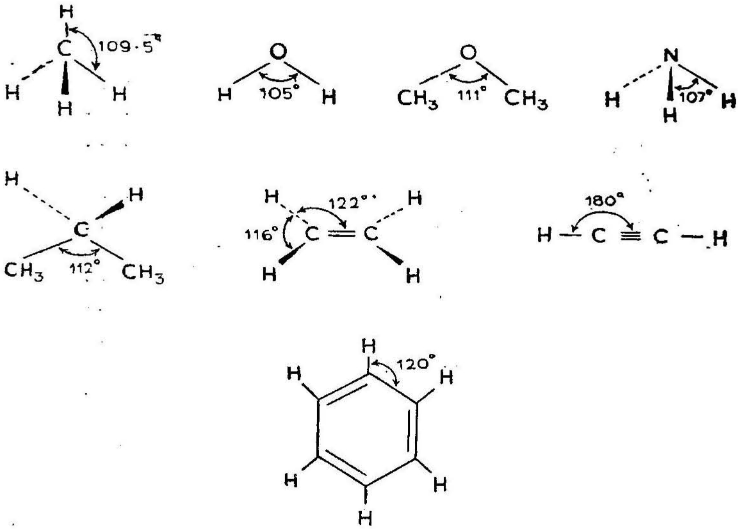
அட்டவணை—1.2

பிணைப்பு	பிணைப்பு ஆற்றல் கி.க/கி.மூ.	பிணைப்பு	பிணைப்பு ஆற்றல் கி.க/கி.மூ
H-H	104	C-H	99
Cl-Cl	58	C-Cl	81
Br-Br	46	C-Br	68
I-I	36	C-I	51
H-Cl	103	C-C	83
H-Br	88	C=C	146
H-I	71	C≡C	200
H-O	111	C-O	86
		C=O	178
		C-N	73

ஆ. பிணைப்புக் கோணங்களும், பிணைப்பு நீளங்களும் (Bond angles and bond lengths)

கார்பனின் நான்குசக பிணைப்புகளும் நான்முகி ஒன்றின் நான்கு மூலைகளையும் நோக்கி அமைந்தவை என்றும் அவற்றின் பிணைப்புக் கோணங்கள் 109.5° என்றும் நாம் அறிவோம். கார்பனின் பிணைப்புகளைப் போலவே ஆக்சிஜன், நைட்ரஜன் போன்ற மற்றத்தனிமங்களோடு உண்டாகும் பிணைப்புகளுக்கும் அவற்றிற்கே உரித்தான வடிவமைப்பும் பிணைப்புக் கோணங்களும் உண்டு. முக்கியச் சில பிணைப்புகளுக்கான புள்ளி விவரங்கள் படம் 1.3-ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. இதில் முக்கியமாகக் கவனிக்கப்படவேண்டியது என்னவெனில் குறிப்பிட்ட பிணைப்புக் கோணத்தின் அளவு எல்லா அமைப்புச் சூழ்நிலையிலும் மாறுத ஒன்றன்று;

மைய அணுவோடு இணைந்துள்ள பதிலீட்டுத் தொகுப்புகளின் (subsituent groups) புறவெளித் (spatial) தேவையைப் பொறுத்து 10° வரை பிணைப்புக் கோணத்தில் மாற்றம் (deviation) ஏற்படலாம். எடுத்துக்காட்டாக ஆக்சிஜனின் பிணைப்புக்கோணம் நீரில் 105° டிகிரியாகவும்,



படம் 1.3

அதுவே மீதைல் ஈதரில் (இங்கு நீரில் இருந்த இரண்டு ஹைடிரஜன்களுக்கும் பதிலாக, பரிமாணம் அதிகமுள்ள இரண்டு மீதைல் தொகுப்புகளால் பதிலீடு செய்யப்பட்டிருக்கின்றன) 111° டிகிரியாகவும் இருப்பதைக் காணலாம்.

பிணைப்பு நீளம் என்பது பிணைப்பில் ஈடுபட்டுள்ள இரண்டு அணுக்களின் உட்கருக்களுக்குமிடையேயுள்ள இடைத்தொலைவு ஆகும். சில முக்கிய சகபிணைப்பு நீளங்கள் அட்டவணை 1.3-ல் தரப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை—1.3

பிணைப்பு	எடுத்துக் காட்டுச் சேர்மங்கள்	பிணைப்பு நீளம் (A°)
C-C	$CH_3—CH_3$	1.54
	$CH_2=CH_2$	1.33
	Benzene	1.39
	H-C≡C—H-	1.20
C-O	$CH_3—OH$	1.43
	$(CH_3)_2—C=O$	1.22
C-N	$CH_3—NH_2$	1.47
	$CH_3\cdot CH=N\text{-}OH$	1.29
	CH_3 C≡N	1.16
C-H	$CH_3\cdot C^{+1}{}_2—H$	1.07
O-H	$CH_3O—H$	0.96

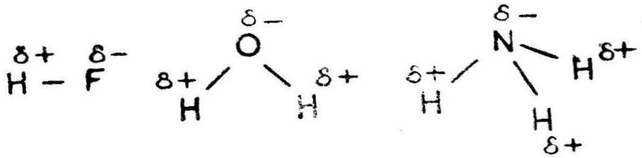
அட்டவணை 1.3-ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ள புள்ளி விவரங்களிலிருந்து சக பிணைப்பு நீளங்கள் எந்த அணுக்களை இணைக்கின்றனவோ அவற்றை மட்டும் பொறுத்திராமல் எத்தகைய வினைபுரி தன்மையை (functionalisation) அவ் வணுக்கள் ஏற்றிருக்கின்றன என்பதையும் பொறுத்துள்ளது என்பது விளங்கும். எடுத்துக் காட்டாகக் கார்பன்-கார்பன் பிணைப்பு நீளங்கள் அவை ஒற்றைப் பிணைப்பா, இரட்டைப்பிணைப்பா, முப்பிணைப்பா என்பதைப் பொறுத்து வேறுபடுவதைக் காணலாம்.

பிணைப்புக்கோணங்களும், பிணைப்பு நீளங்களும் கரிம வினை களில் முப்பரிமாணப்போக்கை (Stereo chemical course) அறியவும் கணிக்கவும் இன்றியமையாவாகும். இவ்விரண்டையும் எலெக்ட் ரான் விளிம்பு வளைவு (diffraction) முறையினாலும் நிறநிரல் முறை களாலும் துல்லியமாக அளந்தறிய முடியும்.

இ. சக பிணைப்புகளில் மின் முனைவுகள் (Polarity in covalent bonds)

இரண்டு அணுக்கள் எலெக்ட்ரான்களைப் பகிர்வதன் மூலம் சக பிணைப்பால் இணைக்கப்படுகின்றன என நாம் அறிவோம். எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் (electronegativity) ஒன்றேயான

இரு அணுக்களை இணைக்கும் பிணைப்புகளில் எடுத்துக்காட்டாக, C-C, இந்த எலெக்ட்ரான் பகிர்வு சமமாக இருக்கும். ஆனால், கீழ்க்காணும் சில பிணைப்புகளில் காண்பதுபோன்று,



எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றலால் வேறுபட்ட இரண்டு அணுக்களை இணைக்கும் பிணைப்புகளில் எலெக்ட்ரான் பகிர்வு சமமாக இருக்க இயலாது. பெரும்பாலும் இவ்வகைப் பிணைப்புகளில் எலெக்ட்ரான் செறிவு எலெக்ட்ரான் கவரும் ஆற்றல் அதிகமுள்ள அணுவின் அருகில் மிகுதியாக இருக்கும். இதன் விளைவாக, அச் சக பிணைப்பின் இம் முனை ஒப்பு நோக்காக எதிர்மின் தன்மை கொண்டதாகவும், மறுமுனை நேர்மின் தன்மை கொண்டதாகவும் அமையும். அதாவது, மின் முனைவு எதிரிடையாகப் பெற்ற இரு முனைகளைக் (dipole) கொண்டதாக இச் சக பிணைப்பு அமையும். இத்தகைய சக பிணைப்புகளை மின் முனைவு பெற்ற சக பிணைப்புகள் (Polar covalent bonds) எனக் கூறலாம்.

மேற்கண்ட δ^+, δ^- ஆகிய குறியீடுகள் அவ்வணுக்கள் மீதுள்ள பகுதி நேர்மின் சுமையையும் பகுதி எதிர்மின் சுமையையும் காட்டுகின்றன. பொதுவாக, பிணைபட்டிருக்கும் அணுக்களிடையே அவற்றின் எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் வேறுபாடு எவ்வளவுக் கெவ்வளவு அதிகமோ, அவ்வளவுக் கவ்வளவு அப் பிணைப்பின் மின் முனைவும் அதிகமாக அமையும் என்பது புலனாகும். இவ்வகையில் கீழ்க்காணும் எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் வரிசை (electronegativity order) முறையை

$$F > O > Cl, N > Br > C, H$$

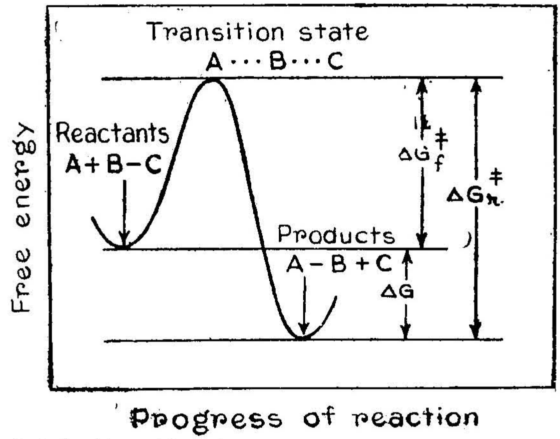
மனத்தில் கொள்வது அவசியமாகும். கார்பனும் ஹைடிரஜனும் எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றலில் அதிக வேறுபாடு உடையவையல்ல என்பதைக் காணலாம்.

ஒரு சக பிணைப்பின் மின்முனைவுத் தன்மையைப் பொறுத்து எவ்வகை வினை அதனிடத்தே நிகழக்கூடும் எனக் கணிக்கலாம். மேலும், அருகிலுள்ள பிணைப்புகளின் வினைப்போக்கையும் இத் தன்மை கட்டுப்படுத்தவல்லது.

கரிம வினைகளின் ஆற்றல் ஆய்வியல் (Energetics of Organic Reactions)

எவ்வொரு வினைக்கும் அதன் இரண்டு ஆற்றல் சார்ந்த அம்சங்களைப்பற்றி அறிதல் அவசியமாகும். முதலாவது வினையின் ஆற்றவியல் (Thermodynamics); அடுத்தது இயக்கவியல் (Kinetics). கரிம வினைகள், பிணைப்புகள் முறிக்கப்படுவதும் உண்டாக்கப்படுவதும் கொண்டதொரு தொடர் நிகழ்ச்சியாதலால் இவை அனைத்தும் ஆற்றலியல் விதிகளுக்கும் இயக்கவியல் விதிகளுக்கும் கட்டுப்பட்டே நிகழ்கின்றன.

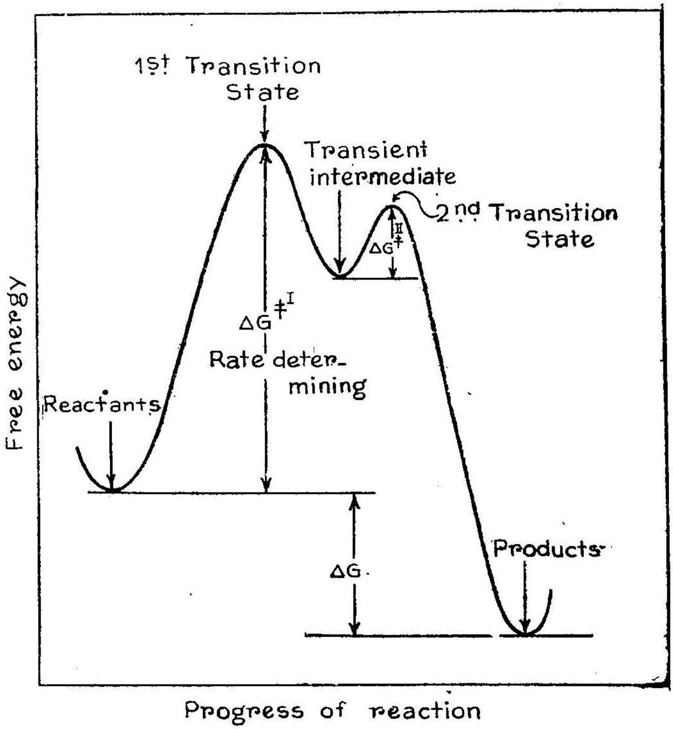
ஒரு வினை தானாகவே இயங்குவதற்கான ஆற்றலியல் கட்டுப்பாடு என்னவெனில் விளைவுப் பொருள்களில் விடுபடு ஆற்றல் (Free energy) வினைபடு பொருள்களின் விடுபடு ஆற்றலைவிடக் குறைவானதாக இருத்தல் வேண்டும். அதாவது ΔG-ன் மதிப்பு எதிர்மறையாக (negative) இருத்தல் அவசியம். இது தவிர, பெரும்பாலான வினைகளுக்கு, ஓர் இயக்கவியல் கட்டுப்பாடும் Kinetic requirement) உள்ளது. அஃது என்னவெனில், வினையின் கிளர்வுகொள் ஆற்றலையும், அதாவது $\Delta G^{\ddagger}$ (Free energy of activation)யையும், இக் கணிப்பில் கொள்ளவேண்டும் என்பதே.



படம் 1.4; **இடைநிலைப் பொருளற்ற ஒரு படிவினையின் ஆற்றல் ஒப்பீட்டளவு** (Energy Profile) **வரைகோடு**

மேற்கண்ட இக் கோட்பாடுகளை, அதாவது வினைகளின் ஆற்றல் சார் தன்மையை, மேலே தரப்பட்டுள்ள வரைகோடுகள் விளக்குகின்றன. படம் 1.4 ஒரு படியில் நிகழும் இடைநிலைப் பொருளேது மற்ற வினையையும், படம் 1.5 இரு படிகளில் நிகழும் இடைநிலைப் பொருள் ஒன்றுள்ள வினையையும் குறிக்கின்றன.

இப் படங்களின் படுகை (horizontal axis) அச்சுகள் வினை நிகழ்வுவளர்ச்சி நிலையை (progress of the reaction) அதாவது வினைபடு பொருள்கள் விளைவுப் பொருள்களாக மாறும் தன்மை



படம் 1.5 ; கணத்தில் மாறும் இடைநிலைப் பொருளொன்றுள்ள இருபடி வினையின் ஆற்றல்வுப் பிட்டளவு வரைகோடு

யையும் வளர்ச்சி அளஃவயும் குறிக்கின்றன. இவ்வகை வரைகோடுகளின் உச்ச நிலைக் கட்டத்தை வினையின் இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலை (Transition state) அல்லது கிளர்வுற்ற இடைநிலை (activated complex) என்று கூறலாம். வினையின் வழிமுறையில் இக் கிளர்வுற்ற இடைநிலைதான் ஆற்றல் அதிகம் அடங்கியதொரு கட்டமாகும். (point of highest energy) எந்த ஒரு வினையும் நிகழ வினைபடு பொருள்கள் இவ்வாற்றல் உச்ச கட்டத்தை அடைந்து தாண்டவேண்டும்.

மேற்கண்டவற்றின் சாரமாக எந்த ஒரு வினைக்கும் அதன் வழிமுறையைப் பொதுவாகக் கீழ்க்காணுமாறு குறிப்பிடலாம்.

இடைநிலைத்தன்மை
வினைபடு பொருள்கள் ⟶ மாறுநிலை ⟶ விளைவுப் பொருள்கள்
(Reactants) (Transition State) (Products)

விளக்க மாதிரியாக,

$$A+B—C \longrightarrow A...B..C \longrightarrow A—B+C$$

Reactants Transition State Products

என்ற மூன்று மைய (three-center) வினையைக் குறிப்பிடலாம்.

துருவி நோக்கின் இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையானது வினை படுபொருள்கள் விளைவுப் பொருள்கள் இரண்டினது இயல்புகளையும் ஒருசேரத் தன்னகத்தே கொண்டதொரு நிலை என்பது புலனாகும். எனவே, வினையின் சூழ்நிலையைப் பொறுத்து இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையிலிருந்து விளைவுப் பொருள்களுக்கும் செல்லலாம் அல்லது வினைபடு பொருள்களுக்கே மீண்டும் மாற்றம் அடையலாம். தவிர வும், அனைத்து இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலைகளும் அவற் றிற்கே உரித்தான வடிவமைப்பையும் (geometry) மின்னேற்ற விநியோக அமைப்பையும் (charge distribution) கொண்டிருக்கும். ஒருவினையின் இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையின் ஆற்றல் சார்ந்த அம்சங்கள் (energetics of the transition state), கூட்டமைவு (composition), முப்பரிமாண இயைபு (steric nature) மற்றும் மின்மம் சார்ந்த உருவமைப்பு (electronic configuration) ஆகிய வற்றைப்பற்றிய விவரங்களைக் கொண்டிருக்கும்.

இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலைக் கோட்பாட்டிலிருந்து முக்கியமாக அறிந்துகொள்ள வேண்டியது என்னவெனில், வேதிச் சமநிலை மாறிலி (equilibrium constant) $K^{\ddagger}$ யும் வினையின் கிளர்வு கொள் ஆற்றல் $\triangle G^{\ddagger}$ யும் கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டின்படி இணைக்கப்படுவதால்,

$$\triangle G^{\ddagger} = -2.303 \text{ RT} \log K^{\ddagger}$$

எவ்வளவுக்கெவ்வளவு $\triangle G^{\ddagger}$ யின் மதிப்பு அதிகமாகிறதோ அவ் வளவுக்கவ்வளவு வினையின் வேகமாறிலி (rate constant) **குறைவாக இருக்கும். அதாவது அதிகக் கிளர்வுகொள் ஆற்றலுடைய வினை களைக் காட்டிலும் மெதுவாக நிகழும்.** ஏனெனில், அத்தகைய வினை களின் வினைபடு பொருள்களின் ஒரு சிறிய பாகமே இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையை அடையக்கூடிய ஆற்றலை, மூலக்கூறுகள் ஒன்றோடொன்று மோதுவதன்மூலம் (molecular collisions) பெறக் கூடும். வினையின் வெப்ப நிலையை அதிகரிப்பதால் ஏற்படும் விளை வையும் இங்குச் சற்று உற்று நோக்குவோம்.

உயர் வெப்ப நிலையில் வினைபடு பொருள்களின் இயக்க நிலை ஆற்றல் (kinetic energy) அதிகரிக்கப்படுமாதலால், மூலக்கூறு மோதல்களால் வினைபடு . பொருள்களின் ஒரு பெரும் பகுதிக்கு (larger fraction) இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையை அடையும் ஆற்றல் கிடைக்கும். எனவே, வெப்ப நிலையைக் கூட்டுவதன்மூலம் வினைகளின் வேகத்தையும் அதிகரிக்கலாம் என்று பொருளா கிறது. மேலும், எவ்வளவுக்கெவ்வளவு ஒரு வினையின் கிளர்வு கொள் ஆற்றலின் அளவு அதிகமாய் உளதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு வினை வெப்ப நிலை உயர்வாக்கலால் அதன் செயல்படு வேகத்தை (rate acceleration) அதிகரிக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, கிளர்வு கொள் ஆற்றல் 5 கி.க.'கி.மூ. ஆக உள்ள ஒரு வினையின் வெப்ப நிலையை 50°C கூட்டினோமானல் அதன் வேகவீதம் ஐம்பது விழுக் காடுகள் அதிகரிக்கும். ஆனல், அதே அளவு வெப்ப உயர்வு, 15 கி. க. கி. மூ. கிளர்வுகொள் ஆற்றலையுடைய ஒரு வினையின் வேகத்தை மும்மடங்கு அதிகரிக்கச் செய்யும்.

படம் 1.5-ல் காணுமாறு, இடைநிலை (கள்) உள்ள வினைகள் (reactions with intermediates) இரண்டு (அல்லது மேற்பட்ட) படிகளில் நிகழ்வனவாகும். ஆகவே, ஒன்றுக்குப்பதிலாக இரண்டு (அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட) இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலைகள் இருக்கும். மேலும், இவை ஒவ்வொன்றின் ஆற்றல்களும் அவ் வினையின் இடைநிலைப் பொருளின் ஆற்றலைவிட உயர்வாக இருக்கும் (படம்-1.5). இதன் விளைவு என்னவெனில், இரண்டு படிகளில் நிகழும் வினைகளின் ஆற்றல்சார் வரைகோடுகளில் (energy profile diagrams) பொதுவாகப் படம் 1.5ல் உள்ளது போன்றதோர் ஆற்றல் குழி (Energy valley) இருக்கும். இக் குழியின் ஆழம் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு அதிகமோ அவ்வளவுக் கவ்வளவு வினையின் இடைநிலைப் பொருளின் உறுதித்தன்மையும் கூடும். அன்றியும், பலபடிகளாக நிகழும் இவ்வகை வினைகளில் கிளர்வுகொள் ஆற்றல் அதிகமுள்ள படிதான், பொதுவாக, மற்றப் படிகளைவிட மெதுவாக இயங்குவதாக இருக்கும். இத்தகைய தொரு படியை வினையின் வேகவீதத்தைக்கட்டுப்படுத்தும் அல்லது நிர்ணயிக்கும் ஒரு படி (rate controlling or rate determining step) எனலாம்.

இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலைக் கோட்பாடு கீழ்க்காணும் வகையில் வினைகளின் இயங்கு முறைகளைப்பற்றித் துருவி நோக்குங்கால் முக்கியமானது. இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலை களின் அமைப்பை (structure) ஒரு மூலக்கூறின் கூட்டமைப்பை எவ்விதம் ஆய்வோமோ அவ்விதமே பகுத்தறியலாம்; பகுத்தறிந்து

வினையின் இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையின் உறுதித் தன்மையைக் கணிக்கலாம். வினைபடுபொருள்களின் நிலையோடு ஒப்பிடும் போது எந்த ஓர் அம்சமாவது, எடுத்துக்காட்டாக வடிவமைப்பு அம்சமாவது (Structural factor) அல்லது மின்சார் (Electrical) அம்சமாவது, இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையின் உறுதியை மேம்படுத்துமானால் அது செயல்படும் அளவுக்கு அவ்வினையின் கிளர்வுகொள் ஆற்றல் குறைந்து வினைவேகம் அதிகரிக்க வாய்ப் பளிக்கும்.

விளைவுப் பொருள்களின் இயக்கநிலைச் சார்பும், சமநிலைச்சார்பும்
(Kinetic and Equilibrium control of Products)

ஒரு வினையில் குறிப்பிட்டதொரு சூழ்நிலையில் விளையும் விளைவுப் பொருள்கள் ஒன்றுக்கொன்று மாறும்தன்மையற்ற தானால் (not interconvertible) மிக வேகமாக உருவாகும் விளைவுப் பொருள்தான் முக்கியக் கூறாகக் கிடைக்கும். இவ்விதம் வேகமாக உருவாக்கப்படும் விளைவுப் பொருளை வினையின் இயக்கவியல் சார்ந்த (kinetically controlled) விளைவுப் பொருள் என்றும், அவ் வகை வினைகளை இயக்கவியல் சார்ந்த வினைகள் என்றும் குறிப்பிட லாம். இக் கோட்பாட்டின் முக்கியத்துவத்தைக் கீழ்க்காணுமாறு விளக்கலாம். அதாவது, ஒரே தொடக்கப் பொருளிலிருந்து (starting material) இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட முடிவுப் பொருள்கள் (products) ஒரு வினையில் விளைகின்றன என்று கொண் டால் அவற்றின் ஒப்புமான விளைச்சல் அல்லது பலன்கள் (relative yields) அவை எந்த ஒப்புமான வேகவீதத்தில் (relative rates) உருவாக்கப்பட்டனவோ அதை மட்டுமே பொறுத்திருக்குமே தவிர, அவற்றின் ஒப்புமான உறுதித்தன்மையைப் (relative stabilities) பொறுத்திரா.

மாறாக, கிடைக்கும் விளைவுப் பொருள்கள் ஒன்றுக்கொன்று மாறும் தன்மை உடையனவானால், எந்த விளைவுப் பொருள் அதிக உறுதித் தன்மை வாய்ந்ததோ அதுதான் வினையின் முக்கிய விளைவுப்பொருளாக அமையும். இத்தகைய விளைவுப் பொருள் களைச் சமநிலைச் சார்புள்ள (equilibrium controlled) விளைவுப் பொருள்கள் என்றும், அவ் வினைகளைச் சமநிலைச் சார்புள்ள வினைகள் (equilibrium controlled reaction) அல்லது ஆற்றலியல் சார்ந்த வினைகள் (Thermodynamically controlled reaction) என்றும் கூறலாம்.

பல வினைகளில் ஒரு குறிப்பிட்ட தொடக்கப் பொருளிலிருந்து இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட விளைவுப்பொருள்கள்

கிடைக்கக்கூடிய வாய்ப்பிருக்கலாம். இத்தகைய சூழ்நிலையில் குறிப்பிட்ட வினை ஓர் சமநிலைச் சார்புள்ள வினையாயின், கிடைக்கும் விளைவுப் பொருள்களின் ஒப்புமான விளைவு வீதங்கள் (relative proportions of the products) அவைகளின் ஒப்புமான உறுதித்தன்மையைத் (relative stabilities) தான் பொறுத்திருக்குமே தவிர, வினையின் இயங்குமுறையையும் வினை வேகத்தையும் சார்ந்திருக்காது.

கரிம வேதியியலில் மிகச்சில வினைகளே மீள்மாற்றம் அடையும் தன்மை (reversible) கொண்டவைகளாகும். இவற்றிலும்கூட இன்னும் மிகச் சிலவே, விளையக்கூடிய எல்லா விளைவுப்பொருள்களும் சமநிலையை அடையக்கூடிய ஒரு சூழ்நிலையில் நிகழ்த்தப்படுகின்றன. சமநிலையைச் சார்ந்த வினைகளுக்கான எடுத்துக்காட்டுகளை, எஸ்டர்களின் நீராற்பகுப்பு (ester hydrolysis), எஸ்டர்களின் உருவாக்கம் (ester formation) மற்றும் சில ஆக்சிஜனேற்றம்-ஒடுக்கம் வினைகள் ஆகியவற்றில் காணலாம்.

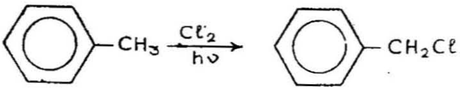
வினைகளின் நுண் மீள்மாற்றத் தத்துவம் (Principle of Microscopic Reversibility)

இக் கோட்பாட்டின்படி, மீள்மாற்றம் அடையக் கூடிய வினைகளில் முன்னோக்கு வினையின் வழிமுறையும் பின்னோக்கு வினையின் வழிமுறையும், அவை நிகழும் திசைகள்தாம் எதிரானவை என்பது தவிர, மற்றெல்லா விதங்களிலும் ஒன்றேயாகும். சான்றாக, A ⟶ B என்ற வினைக்கு அதன் வழிமுறையில் C என்ற ஓர் இடைநிலைப்பொருள் உண்டு என்றால் B ⟶ A என்ற பின்னோக்கு வினைக்கும் அதே பொருள்தான் இடைநிலைப் பொருளாக இருக்கும். இத் தத்துவம் எளிதான ஒன்று எனினும் எஸ்டர் உருவாக்கம்-நீராற் பகுப்பு (ester formation and hydrolysis) போன்ற சமநிலைச் சார்புள்ள வினைகளின் இயங்கு முறைகளைப்பற்றி ஆயும் போது பயன்மிக்கதொன்றாகும்.

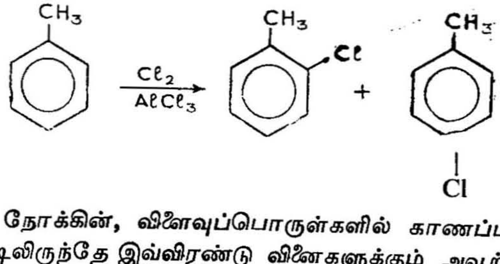
2. வினைகளின் இயங்கு முறைகளை அறியும் வழிகள்
(Methods of Determining Reaction Mechanisms)

இயக்கவியல் சாராத முறைகள் (Non-Kinetic Methods)

(i) விளைவுப் பொருள்களைக் கண்டறிதல் [Identification of products]: ஒருவினையின் இயங்கு முறையைப்பற்றி அறிய வேண்டுமாயின் அவ்வினையின் விளைவுப் பொருள்கள் என்னென்ன, எத்தன்மை வாய்ந்தவை என்பதுபற்றி அறிதல் தலையாயது. எடுத்துக்காட்டாக, டொலுவீன் (toluene) ஆவி நிலையில் ஒளிக் கதிர்கள் முன்னிலையில் குளோரினேற்றம் (chlorination) செய்தால் பென்சைல் குளோரைடு கிடைக்கிறது.



ஆனால், டொலுவீனைத் திரவநிலையில் அலுமினியம் முக்குளோரைடு ($AlCl_3$) முன்னிலையில் குளோரினேற்றம் செய்தால் முற்றிலும் மாறான ஆர்த்தோ குளோரோட்டொலுவீனும், பாராகுளோரோட்டொலுவீனும் (ortho and para chlorotoluenes) கிடைக்கின்றன.



உற்று நோக்கின், விளைவுப்பொருள்களில் காணப்படும் இவ் வேறுபாட்டிலிருந்தே இவ்விரண்டு வினைகளுக்கும் அவற்றின் வழி முறை ஒன்றாய் இருத்தல் அரிது எனவும், மாறுபட்ட வழிமுறைகளாலேயே அவை இயங்கி இருக்கவேண்டும் எனவும் எளிதில் புலனாகும்.

மேலும், ஒரு வினைக்கு நாம் சிந்திக்கும் எவ்வொரு இயங்கு முறையும், அவ்வினையில், பக்க வினைகள் (side reactions) உள்படக் கிடைக்கும் எல்லா விளைவுப் பொருள்களுக்கும் மற்றும் அவை விளையும் விகிதத்திற்கும் (relative proportions) பொருத்தமானதாக இருத்தல் வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாகப் பின்வரும் வினைக்கு,

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[hv]{\Delta(அ)} CH_3Cl + HCl + \underset{\text{(traces)}}{C_2H_6}$$

ஓர் இயங்கு முறையைத் துருவிச் சிந்திக்கின்றோம் என்றால், பக்க விளைவு பொருளாகச் (side product) சிறிதளவே விளையும் ஈதேன் (ethane) போன்ற பொருள்களும் எப்படித்தோன்றி இருக்க முடியும் என்பதையும் மனத்திற்கொண்டு அனைத்திற்கும் மிகவும் பொருத்த மான ஒரு வழிமுறையைத்தான் சிறந்ததாகக் கொள்ளவேண்டும்.

(ii) **பொருந்தக்கூடிய இடைநிலைப் பொருள் அல்லது பொருள் களுக்காகச் சோதித்தல்** (Testing for possible intermediates) : பொதுவாக, பலவினைகளுக்கு ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட பொருள்கள் அவற்றின் வழிமுறையில் இடைப்படுகின்றன. ஆனால், இவைபற்றி அறிவதெப்படி ? பின்வரும் சில செயல்முறைகள் இவ் வகையில் பயனுள்ளனவாகும்.

அ. இடைநிலைப்பொருளைத் தனித்தெடுத்தல் (Isolation of an intermediate) : ஒரு வினையைக் குறுகிய கால அளவே நிகழ்த்தி வினைமுற்றுப் பெறும்முன்பே நிறுத்துவதாலும் அல்லதுதேவைக்கும் எளிய கடுமை குறைந்த சூழ்நிலைகளில் (mild conditions) வினையாற் றச்செய்வதாலும் சில சமயங்களில் அவ் வினையின் இயங்குமுறை யில் இடைப்படும் பொருளைத் தனித் தெடுக்க இயலும். எடுத்துக் காட்டாக,

$$RCONH_2 + NaOBr \longrightarrow R\text{-}NH_2$$

என்னும் ஹாஃப்மன் வினையின்போது[1] (Hoffmann reaction), இவ் வினையின் இயங்குமுறைக்கு இடைநிலைப் பொருளாகப் பொருந்தக் கூடிய RCONHBr என்ற பொருள் தனித்தெடுக்கப்பட்டது. இதன் மூலம் இவ் வினையின் வழிமுறை RCONHBr என்ற பொருளை இடைநிலைப் பொருளாகக் கொண்டிருக்கக்கூடும் எனப்புலனாகிறது.

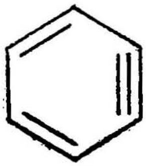
ஆ. இடைநிலைப் பொருள்களைக் கண்டறிதல் (Detection of intermediates) : வினைகளின் இடைநிலைப் பொருள்களைத் தனித் தெடுத்து ஆய்தல் பல நேரங்களில் இயலாமல் போனாலும், புறச் சிவப்பு நிற நிரல்கள் (infrared spectra), NMR†, ராமன் நிரல்கள் (Raman spectra) போன்றவற்றின் வாயிலாக இவற்றைக்

1 அத்தியாயம் 11-ல் காண்க.

† கருக்காந்த உடனிசைவு (Nuclear Magnetic Resonance)

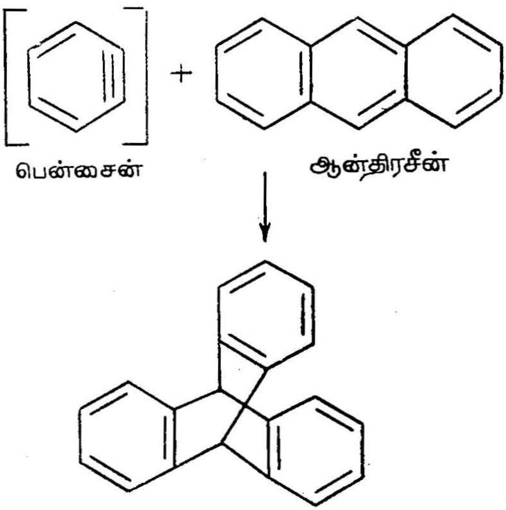
கண்டறிய இயலும். எடுத்துக்காட்டாகப் பென்சீனின் நைட்ரோ தொகுப்பு ஏற்றத்தின்போது (nitration of benzene) $NO_2^{\oplus}$ என்ற நைட்ரோனியம் அயனி ராமன் நிரல் மூலம் கண்டறியப்பட்டது. தனி உறுப்புகள் இடைப்பட்ட வினைகளில் EPR†† என்ற சாதனத்தின்மூலம் அவற்றைக் கண்டறிவது மட்டுமன்றி அவற்றின் கட்டமைப்பையும் நுணுகி அறியலாம்.

இ. பொறி அல்லது கண்ணிகள் மூலம் இடைநிலைப் பொருள்களைக் கண்டறிதல் (Detection of Intermediates by Experiments Trapping):



பென்சைன் [Benzyne]

இம் முறை பின்வரும் தத்துவத்தைப் பொறுத்தது. அதாவது, ஒரு வினைக்குக் குறிப்பிட்டதொரு பொருள் இடைநிலைத் தன்மைப் பொருளாக இருக்கக் கூடும் என்று கொள்வோம். அப் பொருள் ஏற்கெனவே நன்கு அறிந்த ஒரு சேர்மத்துடன் தெரிந்ததொரு விதத்தில் வினையாற்ற வல்லதாயின் அச் சேர்மத்தின் முன்னிலையில் நாம் வழிமுறை அறியவிரும்பும் வினையை நிகழ்த்தின் குறிப்பிட்ட இடைநிலைத்தன்மைப் பொருளைக் கண்ணிவைத்துக் கண்டறிய



டிரிப்டிசீன் [adduct]

இயலும். எடுத்துக்காட்டாக, பென்சைன் (benzyne) என்ற பொருள் ஒரு வினையின் இடைநிலைத் தன்மைப்பொருளாக இருக்கக்

†† எலெக்ட்ரான் பாராகாந்த உடனிசைவு (Electron Paramagnetic Resonance)

கூடும் என்று கொள்வோம். இக் கூற்று உண்மையா இல்லையா என்று மேற்கண்ட 'பொறிமுறை'யின் (Trapping method) மூலம் அறியலாம். ஏனெனில், சாதாரணமாகப் பென்சைன்கள் தக்க டையீன்களின் (dienes) முன்னிலையில் டீல்ஸ்-ஆல்டர் வினையில் (Diels-Alder reaction[1]) ஈடுபட்டு டீல்ஸ்-ஆல்டர் கூட்டுப்பொருளைத் (Diels-Alder adduct) தரும் என்பது நன்கு அறிந்த ஒன்று. சான்றாக ஆந்திரசீனுடன் (anthracene) இவை வினையாற்றி டிரிப்டிசீன் (triptycene) என்ற கூட்டுப்பொருளைத் தருகின்றன.

எனவே, பென்சைன்கள் இடைப்படக்கூடும் என்று நம்பப்படும் வினைகளைத் தக்க டையீன்கள் முன்னிலையில் நிகழச்செய்து உரிய டீல்ஸ்-ஆல்டர் கூட்டுப்பொருள்கள் கண்டறியப்பட்டால், உண்மையாகவே பென்சைன் அந்த வினையின் இடைநிலைப் பொருள்தான் என்பது புலனாகும்.

ஈ. **இடைநிலைப் பொருளாக இருக்கக்கூடும் என்ற சேர்மங்களை வினைப்பொருளாகவே பயன்படுத்துதல்** (Using the actual intermediates in the reaction): நாம் ஏற்கெனவே நன்கு அறிந்த ஒரு சேர்மம் ஒரு வினையின் இடைநிலைப் பொருளாக இருக்கக்கூடும் என்று நம்பத்தக்க காரணம் இருப்பின் அச் சேர்மத்தை வினைப் பொருளாக அக் குறிப்பிட்ட வினைச்சூழ்நிலையில் வினையாற்ற வைத்து, இயங்குமுறை ஆயப்படுகின்ற வினையின் விளைவுப்பொருள் கிட்டுகிறதா என்று பார்க்கலாம். கிட்டினால் உண்மையாகவே அச் சேர்மம் அவ் வினையின் இடைநிலைப்பொருள்தான் எனக்கொள்ளலாம். இவ்வகைச் சோதனைகள் எதிர்த் தடயங்களாகப் (nagative evidence) பல நேரங்களில் அமையும் எனினும் பயனுள்ளவையாகும்.

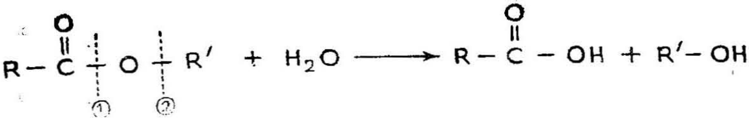
(iii) **வினைவேக மாற்றிகள் வாயிலாக வழிமுறைத் தடயங்களை அறிதல்** (Evidence from catalytic studies): வினைவேக மாற்றிகள் எவ்வகையில் ஒரு வினையின் போக்கைக் கட்டுப்படுத்துகின்றன, அதாவது ஊக்குவிக்கின்றனவா (Acceleration) தடுக்கின்றனவா (inhibition) என்பதிலிருந்து அவ் வினையின் வழிமுறை பற்றிய பொதுவான தடயங்களை அறியலாம். அமிலங்களால் வினைவேகம் மாற்றப்படுகின்றன (acid catalysed). வினைகளின் இடைநிலைப் பொருள்கள் பெரும்பாலும் நேர்மின்னேற்றம் தாங்கிய அயனிகளாக (எடுத்துக்காட்டாக, கார்போனியம் அயனிகள் போன்ற அயனிகள்) இருக்கும். மாறாக, காரங்களால் வினைவேகம் மாற்றப்படுகின்ற வினைகளின் (base catalysed reactions) இடைநிலைப்

[1] அத்தியாயம் 5-ல் காண்க.

பொருள்கள் பெரும்பாலும் எதிர்மின்னேற்றம் கொண்ட அயனிகளாக (எடுத்துக்காட்டாக, வினைப்பொருள் ஒன்றிலிருந்து புரோட்டான் ஒன்று வெளியேற்றப்பட்டதால் கிடைக்கும் கார்பேன் அயனி போன்ற அயனிகள்) இருக்கும்.

(iv) **ஐசோடோப்புகள் மூலம் தடம் அறிதல்** (Isotopic labelling Technique) டியூட்டீரியம் (D, H^2), டிரீட்டியம்(T, H^3), C^{13}, C^{14}, N^{15}, O, P^{32}, போன்ற ஐசோடோப்புகள் மூலம் வினைவழி முறைகளைச் சுவடு அறிவது மிகவும் பயனுள்ள சிறந்ததோர் அணுகு முறையாகும். டியூட்டீரியம் போன்ற கதிரியக்கம் (radio activity) அற்ற ஐசோடோப்புகளை நிறைநிரல் வரையின் (mass spectrometer) மூலமும், டிரீட்டியம் போன்ற கதிரியக்கமுள்ள ஐசோடோப்புகளை அவற்றிலிருந்து வெளிப்படும் கதிரியக்கங்களைக் கொண்டும் அறியலாம்.

எடுத்துக்காட்டாகக் கீழ்க்காணும் எஸ்டர்களின் நீராற்பகுப்பு வினையை உற்றுநோக்குவோம்.



எஸ்டர்கள் நீரால் கார்பாக்சிலிக் அமிலமாகவும் ஆல்ககாலாகவும் பகுக்கப்படும் இவ் வினையில் ஒரு முக்கிய வினா எழுகிறது. அதாவது அசைல் ஆக்சிஜன் பிணைப்பு[1] (acyl-oxygen bond) மற்றும் ஆல்கைல் ஆக்சிஜன் பிணைப்பு[2] (alkyl-oxygen bond) ஆகிய இருவகைப் பிணைப்புகளில் எவ்வகைப் பிணைப்புப்பிளக்கப்படுவதால் மேற்கண்ட விளைவுப் பொருள்கள் கிடைக்கின்றன என்பதாகும். இதற்குரிய விடையை O^{18} ஐசோடோப்புக்கொண்ட நீரை (H_2O^{18}) வினைப் பொருளாகப் பயன்படுத்தி அறிய இயலும்; வினையின்போது அசைல்-ஆக்சிஜன் பிணைப்பு உடைபட்டிருக்குமேயானல் O^{18} ஐசோடோப்பு அமிலத்திலும், ஆல்கைல் ஆக்சிஜன் பிணைப்பு உடைபட்டிருந்தால் O^{18} ஐசோடோப்பு ஆல்ககாலிலும் கிடைத்திருக்கும்.

(v) **வினைகளின் முப்பரிமாணப் போக்கிலிருந்து வினை வழி முறைத் தடயங்கள் அறிதல்** (Evidence from stereochemical course of Reactions) : பல வினைகளின் இயங்கு முறையைப்பற்றி அவ் வினைகளின் சேணிலை வேதியியல் (stereochemistry) அல்லது முப்பரிமாணப் போக்குகளிலிருந்து (stereochemical courses) தெளி

வாக அறிய இயலும். குறிப்பிட்டதொரு வினையின் தாங்கி ஒன்று அல்லது ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட சமச்சீர்மையற்ற (asymmetric) கார்பன் மையங்களைக்கொண்டு ஒளி சுழற்றும் தன்மை (optically active) உடைத்தாயின் அச் சேர்மத்தின் சமச்சீர்மையற்ற கார்பன் மையம் தாக்கப்பட்டு வினை நிகழ்ந்தால் கிடைக்கும் விளைவுப் பொருள்கள், அவ் வினைவழிமுறையில் இடைப்படும் இடைநிலைப் பொருளின் தன்மையைப் பொறுத்து, ஒன்று ஒளி சுழற்றும் தன்மையை இழந்ததாகவும் இருக்கலாம். (loss of optical activity), அல்லது ஒளி சுழற்றும் தன்மை விளைவுப்பொருளிலும் இழக்கப்படாமல் இருக்கலாம் (retention of optical activity). இவ் விருவித முப்பரிமாணப் போக்கைப்பற்றி வினையின் இயங்கு முறைசார்பாகச் சற்று ஆய்வோம்.

முதலாவதாக, வினையின்போது ஒளி சுழற்றும் ஆற்றல் இழக்கப்பட்டது என்றால், அவ் வினையில் ஊடுருவும் இடைநிலைப் பொருள் (mediating intermediate) சமச்சீர்மையற்ற தன்மையை இழந்துவிட்டது (loss of asymmetry) என்பது தெளிவு. எடுத்துக் காட்டாக, வினைகளின்போது ஊடுருவும் இடைநிலைப்பொருள் களுள் ஒன்றான கார்போனியம் அயனிகளுக்குச் சமச்சீர்மையற்ற தன்மை (asymmetry) கிடையாது; தட்டையானதொரு வடிவமைப் பைக் கொண்டவை அவை என முன்பே கண்டோம் (பக்கம் 23). எனவே, கார்போனியம் அயனிகள் சமச்சீர்மையற்றதொரு மூலக் கூறிலிருந்து உண்டாக்கப்பட்டாலும் கிடைக்கும் இடைநிலைக் கார்போனியம் அயனி சமச்சீர்மையற்ற தன்மையை இழந்த ஒன்றாகவே இருக்கும். ஆனால், அடுத்து அது ஒரு கருக்கவர் வினைப் பொருளுடன் வினையாற்றலால் விளையும் விளைவுப்பொருளுக்குச் சமச்சீர்மையற்ற தன்மை மீண்டும் ஈட்டப்படும். ஆகவே, கிடைக்கும் விளைவுப் பொருளுக்கு ஒளி சுழற்றும் தன்மையும் ஈட்டப்படும். ஆனால், கார்போனியம் அயனி தட்டையான ஒன்றா னதால் தாக்கும் கருக்கவர் வினைப்பொருள் வலமிருந்தும் தாக்க லாம், இடமிருந்தும் தாக்கலாம். இவை இரண்டில் எதற்கும் முன்னுரிமையின்றிச் சமவேகமாகவே நிகழுமாதலால் கிடைக்கும் விளைவுப்பொருளில் பாதிவலமாக ஒளி சுழற்றுவதாகவும் மற்றொரு பாதி இடமாக ஒளி சுழற்றுவதாகவும் அமையும்; எனவே, இத்தகைய முப்பரிமாண வினைப்போக்கின் முடிவு இடவலம் ஒளிச் சுழற்சிச் சமநிலை ஆக்கப்பட்ட (racemisation) விளைவுப்பொருள் ஒன்றாகும். ஆகவே, ஒரு வினையின்போது ஒளி சுழற்றும் ஆற்றலுள்ள ஒரு சேர்மம் ஒளிச்சுழற்சிச் சமநிலை ஆக்கப்பட்ட விளைவுப் பொருளைத் தருகிறது என்றால் அவ் வினையின் வழிமுறையில் கார்போனியம் அயனிகள் போன்ற சமச்சீர்மையற்ற தன்மை

இழந்த (non-dissymmetric) பொருள்கள் இடைநிலைப்படுகின்றன என்பது பொருள்.

இரண்டாவது வகை, அதாவது ஒளிச்சுழற்சி ஆற்றல் இழக்கப் படாமல் இருத்தல் (retention of optical activity), கீழ்க்காணும் இரண்டு வகை வினைப்போக்குகளாலும் நிகழலாம். ஒன்று, தாங்கி மூலக்கூறின் சமச்சீர்மையற்ற கார்பன் (asymmetric carbon) மையத்தின் உருவமைப்பில் மாற்றமேதும் ஏற்படாததால் (retention of configuration) இருக்கலாம்; அல்லது, அம் மையத்தின் உருவமைப்பில் தலைகீழாக்கம் (inversion of configuration) நிகழ்ந்த தால் இருக்கலாம். இவ் விரண்டு வினைப் போக்குகளும் அவ்வினை களின் வழிமுறையில் கார்போனியம் அயனி போன்றதொரு தன்னியக்கமுடைய இடைநிலைப் பொருள்கள் (free intermediates) இடைப்படாமல் ஏதோ ஓர் ஒருங்கிணைந்த (concerted) முறை யிலேயே அவ் வினைகளின் இயங்குமுறைகள் இருந்திருக்க வேண்டும் என்று தெளிவாக்குகின்றன.

மேற்கண்ட இரண்டு வகைகளைத்தவிர, பகுதி ஒளிச்சுழற்சி இழக்கப்படாத தன்மையும் (partial retention) அல்லது ஒரு பகுதி அளவே ஒளிச்சுழற்சி சமநிலை ஆக்கப்பட்ட நிலையும் (partial recemisation) சில வினைகளின் முப்பரிமாணப்போக்கில் காணக் கூடும். மற்றும், ஒரு வினைக்கு இரண்டு இயங்குமுறைகள் இருந்து, ஒன்றுக்கு ஒளிச்சுழற்சி இழக்கப்படாத முப்பரிமாண வினைப் போக்கும் (stereochemical course with retention) மற்றொன்றுக்குத் தலைகீழ் உருமாற்றம் (inversion) நிகழும் போக்கும் இருந்து இவை இரண்டின் வேகவீதமும் ஒன்றாக இருக்குமேயானால் அப்பொழுதும் ஒளிச்சுழற்சி சமநிலையாக்கப்பட்ட (racemisation) நிலை காணப் படும்.

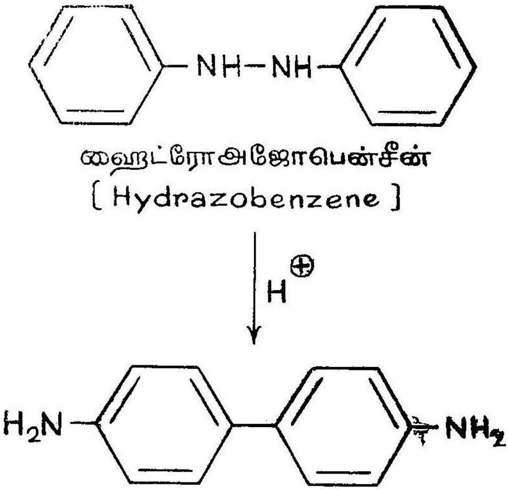
ஒரு வினையின் முப்பரிமாணப்போக்கு மேற்கண்ட எவ்வகைத் தாயினும் அதிலிருந்து பெறப்படும் விவரங்கள் வினையில் இயங்கு முறைகளைப்பற்றி நுணுகி ஆயப் பயனுள்ளவையாகும்.

(vi) **மூலக்கூறு மீறும் சோதனைகள்** (Molecular crossover Experiments): இம் முறையை விளக்க அமைப்பு மாற்றம் (rearrangement) வினைகள்[1] மிகப் பொருத்தமானவை. இவ்வகை வினைகளில் ஒரு தொகுதியானது அதன் மூலக்கூறின் ஓர் அணுவி லிருந்து மற்றோர் அணுவிற்கு இடம்பெயர்கிறது (migration). ஆனால், இது இரண்டு வகைகளில் அமையலாம். ஒன்று, அதே மூலக்கூறின் வேறோர் அணுவிற்கு இடம் பெயரலாம். இது **மூலக் கூறின் உட்சார்ந்த வினை** (intramolecular) வகையாகும். இரண்டு,

[1] அத்தியாயம் 11-ல் காண்க.

மற்றொரு மூலக்கூறில் அதேபோன்ற அணுவிற்கு, இடம்பெயரலாம். இதை **மூலக்கூறு வெளிச்சார்ந்த அல்லது மூலக்கூறு கலப்பு வினை** (intramolecular) எனலாம். இவ் விருவகை வினைப்போக்கில் எது உண்மையாக நிகழ்கிறது என்பதை மூலக்கூறு மீறும் சோதனைகள் மூலம் கண்டறியலாம்.

எடுத்துக்காட்டாக, கீழ்க்காட்டப்பெற்றுள்ள பென்சிடீன் (benzidine) கட்டமைப்பு மாற்ற வினையை ஆய்வோம்.



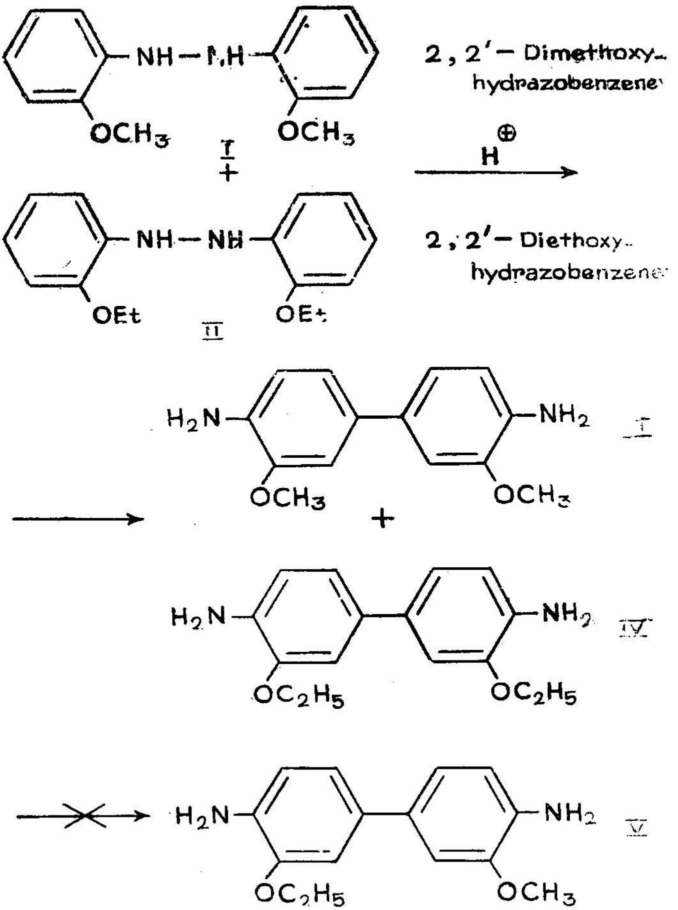
ஹைட்ரோஅஜோபென்சீன்
[Hydrazobenzene]

$H^{\oplus}$

பென்சிடீன்
[Benzidine]

இவ் வினையின்போது ஹைடிரஜோ பென்சீன் (Hydrozobenzene) என்னும் மூலக்கூறு அமிலங்கள் முன்னிலையில் பென்சிடீன் என்ற கட்டமைப்பு மாற்றமடைந்த ஒரு மூலக்கூறாக மாற்றம் அடைகிறது. இயங்குமுறை சார்பாக (mechanistically) இது ஒரு மூலக்கூறு உட்சார்ந்த வினையா அல்லது மூலக்கூறு வெளிச்சார்ந்த கலப்பு வினையா என்பதை அடுத்துவரும் மூலக்கூறு மீறும் சோதனை மூலம் அறியலாம். இவ் வினையை ஒரு தனிப்பட்ட சேர்மத்தைக் கொண்டு நிகழ்த்தாமல் இரண்டு ஒன்றுக்கொன்று மிக நெருங்கிய ஒப்புமைச்சேர்மங்களைக் (two analogous compounds as substrates) கலந்து நிகழ்த்திக் கிடைக்கும் விளைவுப்பொருள்களை ஆயவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக 2-2'- இரு மீதாக்சி ஹைடிரஜோ பென்சீனையும் (I), அதனுடைய ஈதாக்சி ஒப்புமைச் (ethoxy analogoue) சேர்மமான 2, 2' இரு ஈதாக்சி ஹைடிரஜோ பென்சீனையும் (ii)

கலந்து நிகழ்த்தினால் சமச்சீரான தொகுப்புகள் கொண்ட (symmetrically substituted) - பென்சிடீன்களான III & IV மட்டுமே விளைவுப் பொருள்களாகக் கிடைக்கின்றன. சமச்சீரற்ற முறையில் பதிலீட்டுத் தொகுப்புகள் (unsymmetrically substituted) ஏந்திய பென்சிடீன் V, அதாவது மூலக்கூறு மீறலால் (cross-over) கிடைக்கக்கூடிய விளைவுப்பொருள் இவ் வினையின் விளைவுப்பொருளாகக் கிட்டவில்லை.



இச் சோதனை இவ் வினை முற்றிலும் ஒரு மூலக்கூறு உட்சார்ந்த வினை என்பதை நமக்குத் தெளிவாக்குகிறது. மாறாக, இது ஒரு மூலக்கூறு வெளிச் சார்ந்த கலப்பு வினையாக இருந்திருப்பின்,

சேர்மங்கள் I, II இரண்டிலிருந்தும் பாதிப் பாதிக் கலந்த சமச்சீரற்ற தொகுப்புகள் கொண்ட பென்சிடீன் V தான் முக்கிய விளைவுப் பொருளாகக் கிடைத்திருக்கும் என்பது தெளிவு.

இயக்கவியல் சார்ந்த முறைகள் (Kinetic Methods)

குறிப்பிட்டதொரு வெப்ப நிலையில் வினைகளின் வேகத்திற்கும் (Reaction speed) வினைபடு பொருள்களின் அடர்வுக்கும் (concentration of the reactants) இடையே ஓர் அளவறி தொடர்பு (quantitative relationship) எல்லா வினைகளுக்கும் உண்டு என்பதை நாம் அறிவோம். இத் தொடர்பை அளந்தறிவது, வினை வழிமுறைகளைப்பற்றிப் பல நேரங்களில் மிக முக்கியத் தடயங்களை அளிக்க வல்லது. இவ் வகையில், வினை வெப்பநிலையை மாற்றி அமைப்பதன் மூலமோ, ஊடகத்தின் அயனிச் செறிவை (ionic strength of the medium) கூட்டிக் குறைப்பதன் மூலமோ கரைப்பான்களின் கூட்டமைவுகளை (composition) மாற்றுவதன் மூலமோ ஏற்படும் வினைவேக வீத மாற்றங்களிலிருந்து (variations in reaction velocity) மேலும் பல திட்பமான விவரங்கள் கிடைக்கலாம். இத்தகைய தடயங்களைப்பெறப் பல வேகவியல் சோதனைகள் உள்ளன. நாம் ஆயும் வினைக்கேற்ப, சிறந்ததெனப்படும் முறையைத் தேர்ந்தெடுத்தல் அவசியமாகும். இவ் வகையில் கீழ்க் காணும் சில முறைகள் குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைகளுக்கேற்பக் கையாளத் தகுந்தவை.

(i) **குறிப்பிட்ட நேர இடைவெளிகளில் நிறநிரல் அளவைக் கண்காணித்தல்** (Periodical spectral readings) : இம் முறையில் புற ஊதா நிறநிரல் மானி (ultraviolet spectrometer) போன்ற சாதனங்களின் நுண்ணறைகளிலும் (cells) கூடச் சில வினைகளை நிகழ்த்தி வினை வேகத்தைக் குறிப்பிட்ட சில நேர இடைவெளிகளில் (எடுத்துக்காட்டாக ஐந்து நிமிடங்களுக்கு ஒரு முறை) நிறநிரல் அளவைக் கண்காணிப்பதன் (spectral readings) மூலம் அறிய இயலும். புற ஊதா நிறநிரல் தவிர NMR, EPR போன்ற சாதனங்களையும் பயன்படுத்தலாம்.

(ii) **இயக்கத்தைத் தடைசெய்து ஆய்தல்** (Quenching and Analysing) : இம் முறையில் ஒரு வினையைப் பலவாக வரிசையாக நிகழ்த்தி ஒவ்வொன்றையும் வெவ்வேறு குறிப்பிட்ட கால அளவில் வெப்பநிலையைத் திடீரெனக் குறைப்பதன் மூலமோ அல்லது ஒரு தடுப்பானைச் (inhibitor) சேர்ப்பதன் மூலமோ வினை நிகழ்வைத் தணித்து, விளைவுப்பொருள்களை, நிறநிரல் அளப்பு (spectral readings), தரம் பார்த்தல் (titration), ஒளிச் சுழற்சி அளத்தல் (polarimetry) போன்ற கணிப்புகள் மூலம் ஆயவேண்டும்.

(iii) **குறிப்பிட்ட இடைவெளிகளில் சிறுசிறு பகுதிகளை எடுத்து ஆய்தல்** (investigation of aliquots at intervals) : வினை நிகழ்ந்து கொண்டிருக்கும்பொழுது வினைப்பொருள்களின் இயைபைக் குறிப்பிட்ட இடைவெளிகளில் அவ்வப்போது சிறுசிறு பகுதிகள் (aliquots) எடுத்து முறை (ii)-ல் குறிப்பிட்ட நிற நிரல் (spectral readings) போன்ற முறைகளைக் கையாண்டு வினைநிகழ்வை அறிந்து கொள்ளலாம்.

(iv) **வெப்ப அளவியல் முறைகள்** (Calorimetric Methods) இம் முறையில் வினை நிகழ்வைத் தகுந்த இடைவெளிகளில், வினையின்போது வெளிப்படும் வெப்பத்தையோ உட்கவரப்பட்ட வெப்பத்தையோ (heat evolved or absorbed) கணிப்பதன்மூலம் அறியலாம்.

இம் முறைகள் அனைத்திலுமே கிடைப்பது, வினைப்பொருள்களின் அடர்வு நேரம் ஆக ஆக வினை நிகழும்போது எவ்வாறு மாறுகிறது என்பதைக் காட்டும் வரைகோடுதான். இதிலிருந்து ஆயப்படும் வினையின் வேகவீதம் (rate), 'வினை வகை' (order of the reaction) மற்றும் வினையின் வேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் 'மூலக்கூறு எண்' (molecularity of the reaction) போன்ற விவரங்களைப் பெறலாம். பெரும்பாலான வினைகளுக்கு அவற்றின் 'வினைவகையும்' மூலக்கூறு எண்ணும் சமமே எனினும், எக்காலும் இவை இரண்டும் ஒன்றாக இருத்தல் வேண்டும் என்ற நியதி கிடையாது.

வினை வழிமுறைகளை அறிய வினைவேகவியல் ஆய்வுகளிலிருந்து கிடைக்கும் செய்திகள் (Mechanistic Information from Kinetic studies)

(i) 'வினைவகை'யிலிருந்து, இயங்கு முறையின் வினை வேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் படியில் (rate-determining step) வினைபடு பொருள்களில் எவை பங்கு பெறுகின்றன, எத்தனை மூலக்கூறுகள் (molecularity) பங்கு பெறுகின்றன என்ற மிக இன்றியமையாத விவரத்தையறியலாம்.

(ii) மேலும் முக்கியமான விவரங்களை, எடுத்துக்காட்டாக வினைபடுபொருள்களின் கட்டமைப்பில் சில மாற்றங்கள் ஏற்படுத்துவதாலும், வினை ஊடகத்தின் அயனிச் செறிவில் மாற்றம் உண்டாக்குவதாலும் வினை வேக மாற்றிகளைச் சேர்ப்பதாலும், கரைப்பானின் இயைபை அல்லது கூட்டமைப்பை (composition) மாற்றுவதாலும் எவ்வாறு வினைவேகம் கட்டுப்படுத்தப்படுகிறது என்பதை வினைவேக மாறிலியின் (rate constant) மதிப்பைக் கணிப்பதன் மூலம் அறியலாம்.

(iii) வினைவேகத்தைப் பல வெப்ப நிலைகளில் கணிப்பதன் மூலம் வினை வழிமுறையை அறிய மிக அத்தியாவசியமான வினையின் கிளர்வுகொள் ஆற்றலை (activation energy) அறியலாம்.

வினைவழிமுறை ஆய்வில் ஐசோடோப் விளைவுகள் (Isotopic Effects in Mechanistic studies)

ஹைடிரஜனின் புரோட்டியம் (H^1), டியூட்டீரியம் [D, H^2 மற்றும் டிரீட்டியம் (T, H^3) போன்ற அதே தனிமத்தின் மாறுபட்ட ஐசோடோப்புகளின் எலெக்ட்ரான் உருவமைப்பு (electronic configuration) ஒன்றேயாதலால் அவற்றின் வேதியியல் பண்புகள் ஒத்த தன்மையுடையனவாகவே இருக்கும். இருப்பினும், அவற்றின் அணு எடைகளிலுள்ள வேறுபாட்டினால் இப் பண்புகள் நூற்றுக்கு நூறு அதாவது, முற்றிலும் ஒன்றாக இருத்தல் இயலாது. குறிப்பாக, அதே தனிமத்தின் வெவ்வேறு ஐசோடோப்புகளைக் கொண்ட சேர்மங்களை வினைப்படுத்தினால் அவை வினையாற்றும் வேக வீதங்களில் (rate) ஓரளவாவது வேறுபாடு காண இயலும்; குறிப்பிட்ட ஐசோடோப்புகளின் அணு எடைகளிலுள்ள ஒப்புவீத வேறுபாட்டுக் கூறைப் (proportional difference in mass) பொறுத்து இவ் வேறுபாட்டின் அளவு அமையும். ஐசோடோப்புகளின் ஒப்புவீத எடை வேறுபாட்டினால் இவ்வகையில் ஏற்படும் வினைவேக வேறுபாட்டை **ஐசோடோப்பு விளைவு** (isotope effect) என்பர்.

கரிம வினைகளின் வழிமுறை ஆய்வுகளில் ஐசோடோப் விளைவுகளுக்கு ஒரு பெரும் பங்குண்டு. பின்வரும் தத்துவத்தை அது பொறுத்தது. அதாவது, வினைபடும் ஒரு கரிம மூலக்கூறில் உள்ள ஒரு குறிப்பிட்ட தனிமத்தின் அணுப்பிணைப்பு வன்மை (bond strength) வினையின் இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையை அடையுங்கால் குன்றுமானால், அவ் வினையை அத்தனிமத்தின் முன்னினும் அதிக எடையுள்ள ஐசோடோப்பைக் (heavier isotope) கொண்ட மூலக்கூறைக் கொண்டு நிகழ்த்தினால், அவ் வினையின் வேகவீதம் குறையும். எடுத்துக்காட்டாக, ஹைடிரஜனின் ஐசோடோப்புகளில் குறைந்த எடையுள்ளதும் இயல்பாக அனைத்துக் கரிம மூலக்கூறுகளிலும் காணப்படுவதுமான புரோட்டியம் (protium) உள்ள ஒரு மூலக்கூறையும், அதன் உயர் எடை ஐசோடோப்பான டியூட்டிரீயம் (deuterium) உள்ள அதே மூலக்கூறையும் கொண்டு வினை நிகழ்த்தி அவற்றின் வேகவீதங்களை ஒப்பிட்டால் டியூட்டிரீயம் ஐசோடோப் உள்ள மூலக்கூறின் வினைவேக வீதம் குறிப்பிடத்தக்க அளவில் குறைந்து காணப்படும். டியூட்டீரியத்திற்குப்பதில் அதனினும் எடை அதிகமுள்ள டிரீட்டியத்தைக் (tritium) கொண்ட

சேர்மத்தைக் கொண்டு வினை நிகழ்த்தினால் அதன் வேகவீதம் மேலும் அதிக அளவில் குறையும். கரிம வினைகளைப் பொறுத்த வரை ஹைடிரஜன் ஐசோடோப் விளைவுகள் (Hydragen isotope effect) தான் மிகவும் பயனுள்ளவையாகும். ஏனெனில் (i) அநேக மாக அனைத்துக் கரிம மூலக்கூறுகளிலும் ஹைடிரஜன் உள்ளது. (ii) மற்றெந்தத் தனிமத்தின் ஐசோடோப்புகளைக் காட்டிலும் ஹைடிரஜன் ஐசோடோப்புகளின் எடைகளிலுள்ள ஒப்புவீத வேறுபாட்டுக்கூறு தான் (*1 : 3 : 2 :*) மிக அதிகம். ஆகவே, அவை பயன்படுத்தப்படும் வினைகளின் வேகவிகிதங்களும் குறிப்பிடத் தக்க அளவுக்கு வேறுபடும்.

எவ்வகை வினைகளில் இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையில் குறிப்பிட்ட ஓர் அணுவின் பிணைப்பு வலிமை குன்றிய (வினைபடு பொருளில் இருந்ததைக் காட்டிலும்) நிலையைக்காணக்கூடும்? வினையின்போது குறிப்பிட்ட அவ்வணுவின் பிணைப்பு உடைவதாக இருந்தால், அந்த அணுவின் பிணைப்பு வலிமை வினைபடுபொருளில் இருந்ததைவிட இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையில் குன்றி இருக்கும். ஏனெனில், அந் நிலையில்தான் அப் பிணைப்பு விடுபட்டுப் புதிய தொரு பிணைப்பு உருவாக வழிவகை உள்ளது. இவ்வாறு வினையின்போது குறிப்பிட்ட (ஐசோடோப்பு) அணுவின் பிணைப்பு உடைபடுவதால் ஏற்படக்கூடிய ஐசோடோப் விளைவை **முதல் நிலை ஐசோடோப் விளைவு** (primary isotope effect) என்பர். வினையின்போது ஐசோடோப்பு அணுவின் பிணைப்பு உடைபடாத நிலையிலும் ஐசோடோப்பு விளைவு காணப்பட்டால் அதைத் **துணைமை** (secondary) **ஐசோடோப்பு விளைவு** எனலாம். இந் நூலில் முதல் நிலை ஹைடிரஜன் ஐசோடோப்பு விளைவையே பெரிதும் பயன்படுத்துவோம்.

சுருக்கமாக, முதல்நிலை ஹைடிரஜன் ஐசோடோப்பு விளைவைப் (primary hydrogen isotope effect) பின்வருமாறு வரையறுக்கலாம். அதாவது, **புரோட்டியத்தோடு இணைந்த ஒரு சகபிணைப்பு, டியூட்டீரியத்தோடு இணைந்த சகபிணைப்பைக்காட்டிலும் வேகமாக உடைபடும்.** இத் தத்துவத்தை அடுத்த பக்கம் சித்திரித்தவாறு மேலும் விளக்கலாம்.

ஒரு வினையின்போது ஹைடிரஜன் வினைபடு மூலக்கூறிலிருந்து ஓர் அணுவாகவோ, அல்லது ஒரு நேர்மின்னேற்றம் கொண்ட புரோட்டானாகவோ, அல்லது எதிர் மின்னேற்றம் கொண்ட ஹைடிரைடு (Hydride) அயனியாகவோ விலக்கப்பட்டால், K_h/K_d-ன் மதிப்பு (டியூட்டீரியம் ஐசோடோப் விளைவு) 5 முதல் 8

வரை இருக்கும் எனக்கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது. அதாவது, இயல்பாகக் கரிமச் சேர்மங்களில் காணப்படும் ஐசோடோப் (புரோட்டியம்) பின் வினைவேக வீதம் டியூட்டீரியத்தின் வினை வேகத்தைவிட 5 முதல் 8 மடங்கு வரை அதிகமாக இருக்கும். டியூட்டீரியத்தை விட அணு எடை மேலும் அதிகமுள்ள டிரீட்டியம் (H^3) ஐசோடோப் விளைவின் K_h/K_t மதிப்புக்கிட்டத்தட்ட டியூட்டீரியம் ஐசோடோப் விளைவின் மதிப்பைவிட இரண்டு மடங்கு அதிகமாகும். கரிம வினைகளின்போது H—C, H—O, அல்லது

$$\text{①} \quad \sim\!\sim C-H + Z \xrightarrow{K_H} \left[\sim\!\sim C\cdots H\cdots Z\right] \longrightarrow \sim\!\sim C + H-Z$$

Transition state

$$\text{②} \quad \sim\!\sim C-D + Z \xrightarrow{K_D} \left[\sim\!\sim C\cdots D\cdots Z\right] \longrightarrow \sim\!\sim C + D-Z$$

H—N ஆகிய பிணைப்புகள் உடைபட வாய்ப்பேதும் இல்லையெனில், அல்லது மேற்கண்ட வகைப் பிணைப்புகள் வினைவேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தாத (non-rate determining) ஒரு படியில்தான் உடைபடுகின்றன என்றால், அத்தகைய வினைகளில் புரோட்டியத்திற்குப் பதில் டியூட்டீரியத்தைப் பொருத்துவதால் வினைவேகத்தில் எவ்வித மாற்றமும் இருக்காது. அதாவது, முதல் நிலை ஹைடிரஜன் ஐசோடோப் விளைவை அவ் வினையில் காணமுடியாது. மாறாக மேற்கண்டவகைப் பிணைப்புகள் வினைவேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் ஒரு படியில் உடைகின்றன என்றால் டியூட்டீரியப் பதிலீட்டால் வினை வேகம் குறையும்.

வினைவழி முறை ஆய்வில் வினைப்பொருள்களின் வினைத்திறன்கள்
(Reactivities of Reactants in Mechanistic studies)

வினைவழிமுறை ஆய்வு தொடர்பாக வினைப் பொருள்களின் ஒப்பு நோக்கு வினைத்திறன்கள் தாம் (relative reactivities) இங்கு உற்றுநோக்கப்படும் என்பதைக் கருத்தில் கொள்வது அவசியமாகும். வினைகளின்போது குறிப்பிட்ட வினைப் பொருள்களின், வினைத்திறன்களை ஒப்பிடுகிறோமென்றால் உண்மையில் அவை வினையாற்றும் வேகவீதத்தைத்தான் ஒப்பிடுகிறோம். எடுத்துக்காட்டாக, கீழ்க்காணும் ஹேலஜனேற்றம் (Halogenation) வினையில்,

$$CH_4 + X_2 \xrightarrow[ho]{\triangle} CH_3X + HX$$
$$[X_2 = Cl_2,\ Br_2,\ I_2]$$

மீதேனுடன் வினையாற்றும்போது, புரோமினைவிடக்குளோரினின் வினைத்திறன் அதிகமானது என்று கூறினால், அதே வினைச்சூழ் நிலையில் குளோரினையும் புரோமினையும் மீதேனுடன் தனித்தனியே வினையாற்றவைத்து அவற்றின் வேகவீதத்தை அளந்தறிந்தால் குளோரினேற்றம் வினையின் வேகம், புரோமினேற்றம் வினையின் வேகத்தைவிட அதிகமாக இருக்கும் என்பது பொருள்.

ஒரு குறிப்பிட்ட வினை வேகமாகவும் அதே போன்ற மற்றொரு வினை வேகக்குறைவாகவும் நிகழ்வதற்கு அவற்றின் கிளர்வு கொள் ஆற்றல்கள் (Activation energy) இடையேயுள்ள வேறு பாடே காரணம் என்றும், கிளர்வுகொள் ஆற்றல் அதிகமாக உள்ள வினை மெதுவாகவும் கிளர்வுகொள் ஆற்றல் குறைவாக உள்ள வினை வேகமாகவும் நிகழும் என்றும் முன்பே கூறப்பட்டுவிட்டது. கிளர்வுகொள் ஆற்றல் வினைபடுபொருள்களுக்கும் இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலைக்கும் இடையேயுள்ள ஆற்றல் வேறுபாடே; எனவே, மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டில் உள்ளது போன்ற ஒப்பு நோக்கு வினைத்திறன்கள் வினைபடுபொருள்களுக்கும் இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலைக்கும் இடையேயுள்ள ஆற்றல் வேறுபாட்டைக் கூட்டும் அல்லது குறைக்கும் காரணக் கூறுகளைப் பிரதிபலிக்கிறது. அதாவது வினைபடு பொருள்களின் மூலக்கூறுகளில் உள்ள கட்ட மைப்புக் குணங்கள் (structural factors) இடைநிலைத்தன்மை மாறு நிலையின் உறுதித்தன்மையை வலுப்படுத்தவோ குன்றவோ செய் கின்றன என்பது பொருள். மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டிலுள்ளது போன்று குளோரின் மற்றும் புரோமின் போன்றவற்றின் வினைத் திறன்களை ஒப்புநோக்க இவ் விரண்டு வினைகளின் இடைநிலைத் தன்மை மாறு நிலைகளின் கட்டமைப்பை (structure of the transition state) ஒப்புநோக்கவேண்டும். **உறுதி அதிகமுள்ள இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையைக்கொண்ட வினை, உறுதி குறைந்த இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையைக் கொண்ட வினையைவிட வேகமாகவும்** எளி**தாகவும் நிகழும்**.

மேற்கண்ட ஹேலஜனேற்றம் எடுத்துக்காட்டில் உள்ளதுபோல ஒரு குறிப்பிட்ட (தாங்கி) சேர்மத்துடன் வெவ்வேறு வினைப் பொருள்களின் வினைத்திறனைச் சோதிப்பது தவிர, அதே வினைப் பொருளுடன் இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட (தாங்கி) சேர் மங்களின் வினைத்திறன் எவ்விதம் உள்ளது என்பதையும் சோதனை மூலம் கண்டறியலாம். இதற்குச் சிறந்த முறை, இரண்டு சேர்மங் களையும் சமமூலக்கூறு அளவுகளில் (equimolar amounts) குறைந்த அளவே உள்ள குறிப்பிட்ட வினைப் பொருள் முன்னிலையில் வினை யாற்றச் செய்தல் வேண்டும். போதுமான அளவு வினைப்பொருள்

இல்லாத காரணத்தால் இரண்டு சேர்மங்களும் ஒன்றுக்கொன்று போட்டியிட்டுக் கிடைக்கும் வினைப்பொருளுடன் வினைபுரியும். இரண்டும் ஒன்றுக்கொன்று எவ்வளவு பகிர்ந்துகொள்ளும் என்பது ஒவ்வொன்றின் வினைத்திறனைப் பொறுத்தது. எனவே, கிடைக்கும் விளைவுப்பொருள்களை ஆய்ந்து இரண்டில் எது அதிக விளைவுப்பொருளைத் தருகிறதோ அதன் வினைத்திறன் மற்றதைக் காட்டிலும் அதிகம் என அறியலாம்.

கட்டமைப்புக்கும் வினைத்திறனுக்கும் உள்ள தொடர்பு (Structure-Activity Relationship)

ஒரு கரிம மூலக்கூறு எவ்வகை வினை ஆற்றும் என்பது அம் மூலக்கூறின் வினைபுரி தொகுப்பையே (functional group) பெரும்பாலும் சார்ந்தது என்பதை நாம் அறிவோம். இருப்பினும் அம் மூலக்கூறில் உள்ள மற்ற அம்சங்களும் அவ் வினையின் வேகமாறிலியின் (rate constant) மதிப்பையும், வினைச் சமநிலையையும் ஓரளவாவது பாதிக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, வினைபடும் மூலக்கூறின் கார்பன் கூட்டில் (carbon skeleton) சில மாறுதல்களை விளைவிப்பதாலும், புதிய பதிலீட்டுத் தொகுப்புகளைப் (substituents) புகுத்துவதாலும் பல நேரங்களில் வினைகளின் வேகவீதமும், வினை சமன்பாடு நிலையும் பெரிதும் பாதிக்கப்படுகின்றன. அவ்வாறு பாதிக்கப்படும் நேரத்தில் இப் பதிலீட்டுத் தொகுப்புகளுக்கு ஒன்றும் நேர்வதில்லை; அதாவது இத் தொகுப்புகளுக்கு வினையின் போது எவ்வித மாற்றமும் நிகழ்வதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, அசெட்டிக் அமிலத்தையும் (I) குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தையும் எடுத்துக் கொண்டால்,

$$CH_3COOH \qquad ClCH_2COOH$$
$$\text{I} \qquad\qquad \text{II}$$

அசெட்டிக் அமிலத்தின் மீதைல் தொகுதியிலுள்ள ஒரு ஹைடிரஜன் அணுவுக்குப்பதிலாக ஒரு குளோரின் அணுவைப் பதிலீடு செய்வதால் அதன் அமிலத்தன்மை (acidity) பெரிதும் பாதிக்கப்படுகிறது. குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம், அசெட்டிக் அமிலத்தை விடக் கிட்டத்தட்ட 100 மடங்கு வலிமை வாய்ந்த (stronger) அமிலம் என்பதை நாம் அறிவோம்.

இவ் வகையில் மூலக்கூறுகளின் கட்டமைப்பு அவற்றின் வினைத்திறனைப் பாதிப்பது கீழ்க்காணும் இரண்டு வகை விளைவுகளாலாகும் :

(i) மின்சார் அல்லது மின் முனைவு விளைவுகள் (electrical or polar effects)

(ii) கொள்ளிட விளைவுகள் (steric effects)

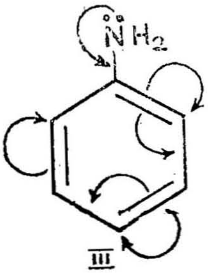
(i) **மின் முனைவு விளைவுகள்**

(அ) எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவுகள் (inductive effect) ; ஹைடிரஜனை அளவுகோலாகக் கொண்டு (standard), முக்கியமான சில தொகுப்புகளில் +I (எலெக்ட்ரான் வழங்கும்) விளைவுகளும், —I (எலெக்ட்ரான் கவரும்) விளைவுகளும் அட்டவணை 2.1-ல் வரிசைப்படுத்தப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 2.1

+I வகைத் தொகுதிகள்	—I வகைத் தொகுதிகள்		
$O^{\ominus}$	$\overset{\oplus}{N}R_3$	F	OAr
$COO^{\ominus}$	$\overset{\oplus}{N}H_3$	Cl	COOR
CR_3	NO_2	Br	OR
CHR_2	ON	I	SH
CH_2R	COOH		OH
CH_3			Ar

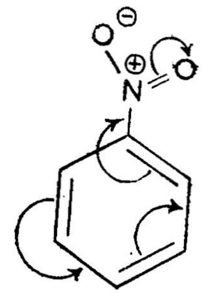
(ஆ) உடனிசைவு விளைவுகள் (Mesomeric or Resonance Effects) : பிணைப்பில் பங்கேற்காத எலெக்ட்ரான் இணைகளை (unshared pair of electrons) உடையதோர் அணுவைக் கொண்ட தொகுதிகள், எடுத்துக் காட்டாக அனிலின் (III aniline) மூலக்கூறில் உள்ள அமினோ (amino)தொகுதிபோன்றவைகள், பீனைல் (phenyl)போன்ற ஒரு நிறைவுறா (unsaturated) அமைப்புடன் நேரிடையாக இணைக்கப்பட்டிருந்தால் எதிரே சித்திரித்தவாறு உடனிசைவு விளைவு மூலமாக எலக்ட்ரான்களை வழங்கும் +M தொகுதிகள் ஆகும். இதற்கு ஆல்கைல் தொகுதிகள் (alkyl groups) ஒரு விதிவிலக்காகும். ஏனெனில், அவற்றில் அமினோ தொகுப்பிலுள்ளது



III

போன்ற பிணைப்பில் ஈடுபடா எலெக்ட்ரான் இணைகள் இல்லா விடினும், குறையிணைப்பு விளைவு மூலம் ஆல்கைல் தொகுதிகளும் +M தொகுதிகளாகச் செயல்படும்.

மாறுக நைட்ரோ பென்சீனில் IV. nitrobenzene) உள்ளது போன்று, பல் பிணைப் புடைய(multiply bonded) ஆக்சிஜன் போன்ற எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி மிகு அணுவடங்கிய நைட்ரோ (Nitro) தொகுதிகள் போன்றவை பென்சீன் போன்ற ஒரு நிறைவுறு அமைப் போடு நேரிடையாக இணைக்கப்பட்டிருந் தால் உடனிசைவு விளைவு மூலமாகக் கீழ்க் காணுமாறு M விளைவுகொண்ட எலெக்ட் ரான் கவர் தொகுதிகளாகும்.



சில முக்கியமான +M விளைவும் —M விளைவும் கொண்ட தொகுப்புகள் அட்டவணை 2.2 ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 2.2

+M விளைவு கொண்ட தொகுதிகள்		M விளைவு கொண்ட தொகுதிகள்	
$O^{\ominus}$	SR	NO_2	CHO
$S^{\ominus}$	SH	CN	COR
NR_2	Br	COOH	SO_2R
NHR	I	COOR	Ar
NH_2	Cl	$CONH_2$	
NHOOR	F	CONHR	
OR	R	$CONR_2$	
OH	Ar		
OCOR			

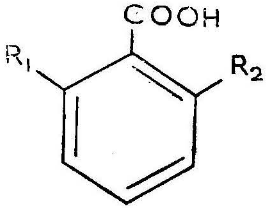
குறிப்பு :

Ar தொகுதி இரண்டு வகை விளைவுகளையும் [+M, —M] கொண்டதாகும்.

வினைபடு பொருள்களுக்கும் வினையின் கிளர்வுகொள்நிலைக்கும் (activated complex) இடையேயுள்ள சமநிலையை, வினைபடு மூலக் கூறுகளில் எலெக்ட்ரான் கவரும் தொகுதியையாவது,எலெக்ட்ரான் வழங்கும் தொகுதியையாவது பதிலீடு செய்வதன் மூலம் பெரிதும் பாதிக்கச் செய்யலாம். எடுத்துக்காட்டாக, ஓர் எலெக்ட்ரான் கவர் வினைப்பொருளுக்கும் ஒரு கருக்கவர் வினைப்பொருளுக்கு மிடையே நிகழும் வினைவேகத்தை எலெக்ட்ரான் கவரும் தொகுதி களை எலெக்ட்ரான் கவரும் வினைப்பொருளில் பதிலீடு செய்வதால் அதிகரிக்கச் செய்யலாம். ஆனால், அதே எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டுத் தொகுப்பைக் கருக்கவர் வினைப்பொருளின் மேல் பொருத்தி இருந்தால் வினைவேகம் குறைந்திருக்கும். இதன் எதிர்மறையும் (reverse) உண்மையே.

(ii) **கொள்ளிடச் சார்பு விளைவுகள்** (steric effects)

சில சமயங்களில் வினை வேகங்கள் வினைப்பொருள்களின் மின் முனைவு விளைவுகளால் மட்டும் எதிர்பார்க்கப்படுவதைவிட அதிக மாகவோ குறைவாகவோ உள்ளன. அதாவது வினைவேகங்களை மின்சார் விளைவுகள் (electrical effects) தவிர, வேறொரு வகை விளைவாலும் கட்டுப்படுத்த இயலும் என்று உணர முடிகிறது. ஆழ்ந்த பல சோதனைகள் மூலம்[4] இது மூலக்கூறுகளின் கொள் ளிடச்சார்பு (steric) விளைவால் ஏற்படும் என்று கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக, ஆர்தோ இரு பதி லீட்டு பென்சாயிக் அமிலங்களை (ortho disubstituted benzoic acids) எடுத்துக்கொண்டால்,



R_1, R_2 தொகுப்புகளின் மின் முனைவு இயல்பு எதுவாக இருந்த போதிலும், அதாவது அவைகள் எலெக்ட்ரான் வழங்கிகளாக இருந்தாலும், எலெக்ட்ரான் கவர்வனவாக இருந்தாலும் இவ் வமி லங்களின் எஸ்டர் ஆக்கம் (esterification) கடினமாகவேயுள்ளது. பதிலீட்டுத் தொகுப்புகளின் மின் முனைவு இயல்புகள் இவ் வினையின் வேகத்தைப் பாதிக்கவில்லை என்பது புலனாகிறது.

இம்மூலக் கூறினை உற்றுநோக்கின், வினைமையமான கார் பாக்சில் தொகுதியுடன் வினையாற்ற வரும் ஆல்ககால் மூலக்கூறினை நெருங்க விடாதபடி R_1, R_2 ஆகிய இரண்டு தொகுதிகளும் தடை செய்கின்றன என்பதைக் காணலாம்; இத்தடையைக் கொள்ளிடத் தடை (steric inhibition) என வழங்குவர். இதன் விளைவாக, இரு

ஆர்தோ நிலைகளிலும் பதிலீடுகள் கொண்ட பென்சாயிக் அமிலங்களின் எஸ்டர் ஆக்கம் வினைகளின் வேகம், இவ்வகை பதிலீடுகள் கொண்டிராத பென்சாயிக் அமிலங்களின் எஸ்டர் ஆக்கம் வினைகளின் வேகத்தைவிட மிகக் குறைவாகவே இருக்கும் என்பது தெளிவாகும்.

மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டில் கொள்ளிடச்சார்பு விளைவால் வினைவேகம் குறைக்கப்படுகிறது (steric retardation); மாறாகப் பல வினைகளில் இதன் விளைவாக வினைவேகங்கள் அதிகரிக்கவும் (steric acceleration) செய்யும்.

கொள்ளிடச் சார்பு விளைவுகளின் கீழ் வினைப் பொருள்களின் வசவடிவமைப்பு (conformational) விளைவுகளையும் கருத்தில் கொள்ளவேண்டும். வினைபடும் மூலக்கூறுகள், உரிய வசவடிவமைப்பை (conformations) வினையின்போது அடையத் தவறிவிட்டால் அல்லது பெறத் தடைகள் இருந்தால் வினைவேகங்கள் பெரிதும் பாதிக்கப்படலாம்; அல்லது அவ் வினை முற்றிலும் நிகழ இயலாத நிலையும் ஏற்படக்கூடும். இக் கோட்பாட்டின் முக்கியத்துவத்தையும் எடுத்துக் காட்டுகளையும் இந் நூலில் ஆங்காங்குக் காணலாம்.

நெறிப்படுத்தலும் வினைத்திறனும் (Orientation and Reactivity)

இவை இரண்டும் மிக நெருங்கிய குணகங்கள் ஆகும். ஆயினும், இவற்றிடையேயுள்ள மிக நுணுக்கமான வேறுபாட்டையும் நாம் அறிதல் நலம். வினை நெறிப்படுத்தல் மூலம், அரோமேட்டிக் பதிலீட்டு வினைகளில்[1] உள்ளதுபோல, எவ்வகை நெறிப்பட்ட (oriented) விளைவுப் பொருள்கள் கிட்டுகின்றன என்பதை அறியலாம். வினை நெறிப்படுத்தல், வினைத் திறன் ஆகிய இரண்டுமே மிக நெருங்கிய வினைகளின் வேகங்களை ஒப்பிடுவதால் பெறப்படுவனவே. நெறிப்படுத்தலையறியதல் அதே சேர்மத்தின் வெவ்வேறு வினை மையங்களின் (பென்சீனின் ஆர்தோ, பாரா மையங்கள் போன்ற) வினை வேகங்களை ஒப்பிடுவதால் கிடைப்பதாகும். மாறாக, வினைத்திறன் பல சேர்மங்களின், ஆனால் அதே வினையின், வினைவேகங்களை ஒப்பிடுவதால் பெறப்படுவதாகும்.

முடிவுரை

மேற்கண்ட எம் முறையினாலும் ஒரு வினையின் இயங்குமுறையை முற்றிலும் மெய்ப்பிக்க இயலாது என்பதைக் கருத்தில்

[1] அத்தியாயம் 8-ல் காண்க

கொள்வது அவசியமாகும். பொதுவாக ஒரு குறிப்பிட்ட வினைக்குப் பல வினை வழிமுறைகளைச் சிந்திக்க அல்லது துருவி நோக்க இயலும். அவ்வாறு சிந்திக்குங்கால், மேற்கண்ட பல சோதனைமுறை ஆய்வுகளிலிருந்து கிடைக்கும் விவரங்களுக்கு முரணுக இருப்பதை ஒதுக்கிவிட்டு, கிடைக்கும் எல்லா விவரங்களுக்கும் முரண்படாமல், பகுத்தறிவுக்கும் நுண்ணறிவுக்கும் மிகப்பொருத்தம் என்று எவ் வழிமுறையுள்ளதோ, அதுவே அவ் வினையின் இயங்குமுறை அல்லது வழிமுறையாகும்.

இறுதியாக, வினைகளின் இயங்குமுறைகளைப் பற்றி ஆய்ந்து அறிந்து கொள்வதால் என்ன பயன் என்று கேட்கக்கூடும். கரிம வேதியியலில் ஆயிரக்கணக்கான வினைகளுள்ளன என்பதை நாம் அறிவோம். இவை ஒவ்வொன்றையும் தனித்தனியே அறிவது என்ருல் அதற்கு அளவற்ற நினைப்பாற்றல் வேண்டும் என்பது மட்டுமன்றி, பொதுவாகக் குழப்பத்திற்கும் அது இடம் தரும். மாருக, எல்லா வினைகளையும் அவற்றின் இயங்கு முறை ரீதியாக அறிவோமாஞல், வினைகளின் எண்ணிக்கை பல்லாயிரங்கள் எனினும், அவற்றின் அடிப்படை இயங்குமுறைகள் மிகச்சிலவே ஆதலால், கரிம வினைகளைப்பற்றி இம்முறையில் அறிவது எளிது.

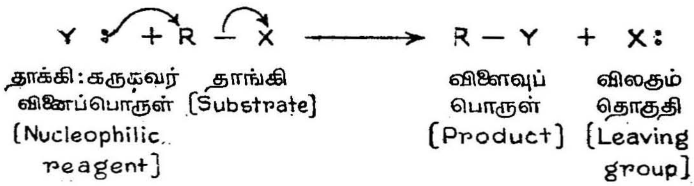
அன்றியும், கரிம வினைகளை அவற்றின் இயங்கு முறைகளின் அடிப்படையில் பயிலாமல், அவற்றை யார் கண்டுபிடித்தார்கள் போன்றதொரு மேற்போக்கான முறையில் பயில்வதென்ருல் கரிம வேதியியல், தற்போது வளருகின்ற வேகத்தில், எண்ணற்ற வினைகளின் முடிவில்லாததொரு பட்டியலாகத்தான் (catalog) அமையுமே தவிர, ஒரு சீர்பட்ட, முறையான (systematic) அறிவியலாக அதைப் பயிலமுடியாது.

மேலும், வினைகளின் இயங்குமுறைப் பயிற்சி (mechanistic study) எண்ணற்ற கரிம வினைகளின் அடிப்படை ஒற்றுமைகளை நமக்கு விளக்குவதுமட்டுமன்றி, ஒரு வினையின் பக்க வினைகளாக எவை இருக்கமுடியும், வினையின் ஊடகம், மற்றும் வினைவேகமாற்றிகள் போன்றவற்றை எவ்விதம் தெரிந்தெடுத்தால் பக்க வினைகளைக் கட்டுப்படுத்திச் சிறந்த பலன்களைப் (yield) பெறலாம் என்பனவற்றை அறிவார்ந்த முறையில் கணிக்கப் பெரிதும் துணைபுரியும்.

3. நிறைவுற்ற கார்பனிடத்தே நிகழும் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகள்

(Nucleophilic Substitution Reactions at Saturated Carbon)

நிறைவுற்ற கார்பனிடத்தே நிகழும் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகளைக் கீழ்க்காணும் பொதுவான சமன்பாட்டில் உள்ளவாறு குறிப்பிடலாம்.



S_n வினைகள் (substitution Nucleophilic) என வழங்கப்படும் இவ்வினைகளில் நிகழும் நிகர மாற்றத்தைக் கீழுள்ளவாறு மேலும் விளக்கலாம். அதாவது, ஒரு கருக்கவர் வினைப்பொருள் (Y :) அதனுடைய பிணைப்பேதிலும் ஈடுபடாத எலெக்ட்ரான் இணை (unshared electron pair) ஒன்றைக் கொண்டு தாங்கி மூலக்கூறின் நிறைவுற்ற ஒரு கார்பன் வினைமையத்தே புதியதோர் பிணைப்பை உண்டாக்குவதன் மூலம், ஏற்கெனவே அந்தக் கார்பன் மையத்தே பிணைப்பில் ஈடுபட்டிருந்த ஒரு தொகுதி (X :) வெளியேற்றப்படுகிறது அல்லது விலக்கப்படுகிறது; அவ்வாறு வெளியேறும் போது விலக்கப்படும் தொகுதியானது கார்பன் மையத்துடன் முன்பு இருந்த அதன் பிணைப்பு உடைபடுவதால் கிடைக்கும் எலெக்ட்ரான் இணையைத் தன்னுடன்கொண்டுசெல்கிறது.

மேற்கண்ட பொதுச் சமன்பாட்டில், Y தொகுதி நீர் (H_2O) போன்றதொரு மின் நடுநிலையுள்ள மூலக்கூறாகவோ ஹைடிராக்சைடு அயனி போன்ற ($OH^{\ominus}$) எதிர் மின்னேற்றம் கொண்ட அயனியாகவோ இருக்கலாம்; தாங்கி மூலக்கூறு ஆல்கைல் ஹேலைடு R—X போன்ற மின் நடுநிலையுள்ளதொரு வினைப்பொருளாகவோ

அட்டவணை 3.1

ஆல்கைல் ஹேலைடுகளின் தொகுமுறை முக்கியத்துவம் வாய்ந்த சில SNவினைகள்

வினை	விளைவுப் பொருள்
$R\text{-}X + \overset{\ominus}{O}H \rightarrow R\text{-}OH + X^{\ominus}$	ஆல்ககால் (Alcohol)
$R\text{-}X + R'O^{\ominus} \rightarrow R\text{-}O\text{-}R' + X^{\ominus}$	ஈதர் (Ether)
$R\text{-}X + R'CO_2^{\ominus} \rightarrow R\text{-}O\text{-}\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}\text{-}R' + ^{\ominus}$	எஸ்டர் (Ester)
$R\text{-}X + :NH_3 \rightarrow R\text{-}NH_2 + HX$ [மிகையளவில்]	ஓரிணைய அமீன் (Primary Amine)
$R\text{-}X + R_3N \rightarrow R_4\overset{\oplus}{N} X^{\ominus}$	நான்கிணைய அம்மோனிய உப்பு (Quarternary Ammonium Salt)
$R\text{-}X + N^{\ominus}_3 \rightarrow R\text{-}N_3 + X^{\ominus}$	ஏஜைடு (Azide)
$R\text{-}X + H\text{-}C{\equiv}C^{\ominus} \rightarrow R\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + X^{\ominus}$	ஆல்கைன் (Alkyne)
$R\text{-}X + R'^{\ominus} \rightarrow R\text{-}R' + X^{\ominus}$	(ஆல்கேன் (Alkane) புதிய C–C பிணைப்பு) New C–C bond.
$R\text{-}X + \overset{\ominus}{C}N \rightarrow R\text{-}CN + X^{\ominus}$	நைட்ரைல் (Nitrile)
$R\text{-}X + \overset{\ominus}{C}H\,[CO_2Et]_2 \longrightarrow R\text{-}CH[CO_2Et]_2 + X^{\ominus}$	மெலானிக் எஸ்டர் தொகுப்பு விளைவுப் பொருள்கள் (Malonic ester Synthetic products)
$R\text{-}X + CH_3CO\overset{\ominus}{C}HCO_2Et \rightarrow CH_3CO\underset{\underset{R}{\vert}}{C}HCO_2Et + X^{\ominus}$	அசடோஅசெட்டிக் எஸ்டர் தொகுப்பு விளைவுப்பொருள்கள் (Aceto acetic ester synthetic products)
$R\text{-}X + SH^{\ominus} \rightarrow R\text{-}SH + X^{\ominus}$	மெர்காப்டன் (Mercapton)
$R\text{-}X + SR^{\ominus\prime} \rightarrow R\text{-}S\text{-}R' + X^{\ominus}$	சல்பைடு (Sulphide)
$R\text{-}X + I^{\ominus} \rightarrow R\text{-}I + X^{\ominus}$	ஐயோடைடு (Iodide)
$R\text{-}X + :P(C_6H_5)_3 \rightarrow [R\text{-}\overset{\oplus}{P}(C_6H_5)_3]X^{\ominus}$	பாஸ்போனியம் உப்பு (Phosphonium Salt)

அல்லது அம்மோனியம் ($RN^{\oplus}R_3$) போன்ற நேர் மின்னேற்றம் கொண்ட அயனியாகவோ இருக்கலாம். ஆனால், அனைத்து வினைகளிலும் Y ஒரு லூவிஸ் காரமாக, அதாவது பிணைப்பில் ஈடுபடாத எலெக்ட்ரான் இணை ஒன்றைத் தன்னிடத்தே கொண்டதாக, இருத்தல் அவசியம்; தாக்கும் கருக்கவர் வினைப்பொருளே வினை ஊடகமாகவும் கரைப்பானாகவும் அமைந்தால் அவ் வினைகளைக் **கரைப்பான் பகுப்பு** (Solvolysis) வினைகள் என வழங்கலாம்.

நிறைவுற்ற கார்பனிடத்தே நிகழும் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகள் பல முக்கியத் தொகுப்பு வினைகளைக் (synthetic reactions) கொண்ட பயன் மிக்கதொரு பரந்த வினை வகையாகும். அட்டவணை 3.1)

இயங்கு முறைகள்

ஆல்கைல் ஹேலைடுகளைத் தாங்கி (substrate) மூலக்கூறுகளாகக் கொண்டு நடத்தப்பட்ட வினைகளை ஆய்ந்ததாலேயே S_N^1 வினைகளின் வழிமுறைகளைப்பற்றிய பெரும்பாலான விவரங்கள் முதன்முதலில் துவக்கப்பட்டன. இங்கிலாந்தைச் சேர்ந்த பேராசிரியர் சி. கே. இன்கோல்டு (C. K. Ingold) அவர்களும், அவரின் ஆய்வுக் குழுவைச்சேர்ந்த இ. டி. ஹக்ஸ் (E.D. Hughes) போன்ற வேதியியல் வல்லுநர்களும்தாம் இவ்வகை ஆய்வுகளின் முன்னோடிகள் ஆவர்.

மீதைல் புரோமைடு (Methyl Bromide) மற்றும் மீதைல் புரோமைடுவின் —கார்பனில் உள்ள ஹைடிரஜன்களைப் படிப்படியாக மீதைல் தொகுதிகளைக்கொண்டு பதிலீடு செய்வதால் கிடைக்கும் ஈதைல், ஐசோ புரோபைல், t - புயூடைல் (tertiary butyl) புரோமைடுகள் போன்ற ஆல்கைல் ஹேலைடுகளின் நீராற் பகுப்பு (Hydrolysis) வினையை,

$$R\text{—}Br + OH^{\ominus} \xrightarrow[EtOH]{80\%} R\text{—}OH + Br^{\ominus}$$

80% நீரிய (aqueous) ஆல்ககாலை ஊடகமாகக் கொண்டு ஆய்ந்ததில் ஹக்ஸும் இன்கோல்டும் அட்டவணை 3.2 -ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ள வேகவியல் புள்ளி விவரங்களைக் (Kinetic data) கண்டறிந்தனர்.

அட்டவணை 3.2

ஆல்கைல் புரோமைடு	'முதல் வினை வகை' வேகமாறிலி மதிப்புகள் (First order rate constants) $K_1 \times 10^5$	'இரண்டாம் வினை வகை' வேக மாறிலி மதிப்புகள் (Second order rate constants) $K_2 \times 10^5$
CH_3Br	*0·349*	*2,140*
CH_3CH_2Br	*0·139*	*171*
$(CH_3)_2CHBr$	*0·237*	*4·75*
$(CH_3)_3C-Br$	*1,010*	—

இப் புள்ளி விவரங்களை உற்று நோக்கின், மீதைல் புரோமைடின் நீராற் பகுப்புவினை, ஹைடிராக்சைடு (hydroxide) அயனி (தாக்கி), ஆல்கைல் ஹேலைடு (தாங்கி) ஆகிய இரண்டின் அடர்த்தியையுமே சார்ந்த, ஓர் 'இரண்டாம் வகை' வேகவியல் வினை (kinetically second order) என்று தெரிகிறது. ஆனால், மீதைல் புரோமைடின் கார்பனில் உள்ள ஹைடிரஜன்களை மீதைல் தொகுதியால் பதிலீடு செய்யச் செய்ய 'இரண்டாம் வகை' வினைவேக வீதம் வேகமாகக் குறைவதைக் காண்கிறோம். அன்றியும் ஐசோபுரோபைல் நிலையை அடையும்போது K-வின் மதிப்பு ஒரு குறைவெல்லையை அடைவதுமட்டுமன்றி K_2, K_1 ஆகிய இரண்டின் மதிப்பும் கிட்டத்தட்ட சமநிலையை அடைகின்றன. இத் தொடரின் அடுத்த ஆல்கைல் ஹேலைடான t-புயூடைல் (t-Butyl) புரோமைடின் நிலையில் K_1ன் மதிப்பு ஓர் உச்ச நிலையை அடைந்து, அவ் வினை தாக்கி மூலக்கூறின் அடர்வைச் சிறிதும் சாராத தாங்கி மூலக்கூறின் அடர்வை மட்டும் பொறுத்த ஒரு 'முதல் வினைவகை' (first order reaction) என்பது புலனாகிறது.

மேற்கண்ட நிலை, இத்தகைய தர்க்க ரீதியானதொரு தொடரின் (logical series) S_n வினைகளில் இரண்டு வேறுபட்ட வினைவழி

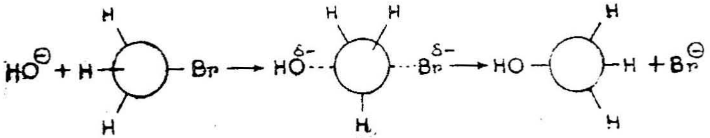
முறைகள் ஒன்றுக்கொன்று எதிரிடையாகச் செயல்படுவதை உணர்த்துவது மட்டுமன்றி, ஐசோபுரோபைமல் புரோமைடு நிலையில் ஒரு வழிமுறையிலிருந்து மற்றொரு வழிமுறைக்கு மாற்றமொன்று நிகழ்கிறது என்பதையும் நமக்கு அறிவுறுத்துகிறது.

இது போன்ற பல ஆய்வு முடிவுகளைக் கருத்தில் கொண்டு' ஹக்ஸ‍ும் இன்கோல்டும் கீழ்க்காணும் இரண்டு வினை வழிமுறைகள் S_N^1 வினைகளுக்குச் சாலச் சிறந்தவை என்ற முடிவுக்கு வந்தனர்.

(அ) S_N^2 **வழிமுறை** (S_N^2 Mechanism) மீதைல் புரோமைடின் நீராற் பகுப்பு வினையின்,

$$CH_3Br + \overset{\ominus}{OH} \longrightarrow CH_3OH + Br^{\ominus}$$

வேகவியல் முற்றிலும் ஓர் 'இரண்டாம் வினைவகை'க்குரியது என்பதைத் தர்க்க ரீதியாக விளக்க வேண்டுமானால், முதலில், இவ் வினையின் போது மீதைல் புரோமைடு மூலக்கூறுக்கும் ஹைடிராக்சைடு அயனி மூலக்கூறுக்குமிடையே மோதல்கள் இருந்திருக்க வேண்டும் என்று பொருளாகிறது. அடுத்து, இத்தகைய இரு மூலக்கூறு மோதல்களில் (Bimolecular Collisions) பொதுவாக, படம் 3·1-ல் காட்டியவாறு, ஹைடிராக்சைடு அயனி மீதைல் புரோமைடு மூலக்கூறின் பின்புறத்திலிருந்து தாக்குகின்ற (backside attack) ஓர் அமைப்புதான் மற்றெதையும் விடச் சிறந்ததாகும். ஏனெனில்,



இடைநிலைத் தன்மை மாறு நிலை
படம் 3.1

அப்பொழுதுதான் ஹைடிராக்சைடும் புரோமினும் எவ்வளவு தள்ளி இருக்க முடியுமோ அவ்வளவு தள்ளி இருக்க இயலும். இவ்வாறமைந்த ஒரு மோதலுக்குத் தகுந்த ஆற்றல் உண்டெனில் புதிய C–OH பிணைப்பு உண்டாகி அதே நேரத்தில் C–Br பிணைப்பு உடைந்து புரோமின் ஒரு புரோமைடு அயனியாக வெளியேறும்.

இவ் வழிமுறையின் இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையின் வடிவமைப்பு மேலே சித்திரித்தது போன்றதாகும். இதில் கார்பன் வினைமையமானது ஹைடிராக்சில் தொகுதி, புரோமின் அணு ஆகிய இரண்டுடனுமே பகுதிப்பிணைப்பில்தான் (partially bonded) கட்டுபட்டிருக்கிறது ; இந்தநிலையில் எப்படி C-OH பிணைப்பு இன்னும்

முற்றிலும் ஏற்படவில்லையோ அதுபோலவே C-Br பிணைப்பும் இன்னும் அறுபடவில்லை. அன்றியும் ஹைடிராக்சைடு அயனி அதன் எலெக்ட்ரான் இணையைக் கார்பன் வினைமையத்தோடு பகிர்ந்து கொள்ள ஆரம்பித்துவிட்டதால் அதன் எதிர்மின்சுமை அளவு குறைந்துவிட்டது. மாறாக, புரோமின் அணு கார்பன் மையத்திலிருந்து எலெக்ட்ரான் இணை ஒன்றைத் தன் வசமாக்கிக் கொள்ள ஆரம்பித்துவிட்டதால் அதன் எதிர்மின்னேற்றத் தன்மை அதிகரித்துவிட்டது. இத்தகையதொரு நிலையில், இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலைக்கு மிகவுகந்த ஓர் உருவமைப்பு (configuration), மேலே சித்திரித்தவாறு, தாக்கும் ஹைடிராக்சைடு அயனி விடுபட்டுப் போகும் (leaving) புரோமைடு மற்றும் கார்பன் வினை மையம் ஆகிய மூன்றும் ஒரே தளத்தில் ஒரு நேர்கோட்டில் அமைந்து (linear orientation), மீதமுள்ள மூன்று ஹைடிரஜன் அணுக்களும் மேற்படி தளத்திற்குச் செங்குத்தான ஒரு தளத்தில் (plane to the line of $OH^{\ominus}$ and $Br^{\ominus}$) அமைந்த ஒன்றாகும். அதாவது, ஒரு மிதிவண்டிச் சக்கரத்தின் கம்பிகள்போல ஹைடிரஜன் அணுக்கள் அமைந்து C-OH C-Br பிணைப்புகள் அதன் அச்சில் அமைந்தது போன்றதாகும்.

மேற்கண்ட உருவமைப்புடைய இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலை அல்லது கிளர்வுகொள் நிலை (activated complex) விளைவுப்பொருளான ஆல்ககாலாக மாறும் தருணத்தில் வினைமையக் கார்பனோடு உள்ள மூன்று ஹைடிரஜன்களும், ஒரு மழைக்காற்றில் தலைகீழாகத் திருப்பப்பட்ட குடையினைப்போன்று, உருவமைப்புத் தலைகீழாக்கம் (inversion of configuration) அடையும். ஆகவே, தாக்கப்படும் கார்பன் மையம் ஒரு சமச்சீர்மையற்ற கார்பனாக (a symmetric carbon) இருப்பின் விளையும் ஆல்ககால் உருவமைப்பு மாற்றமுற்ற (ஆனால் ஒளிச்சுழற்சித் தன்மையை இழக்காத) ஒன்றாகவே இருக்கும்.

இத்தகைய வழிமுறையைக்கொண்ட கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகளை S_N^2 (Substitution Nucleophilic Bimolecular) வினைகள் என வழங்குவர்.

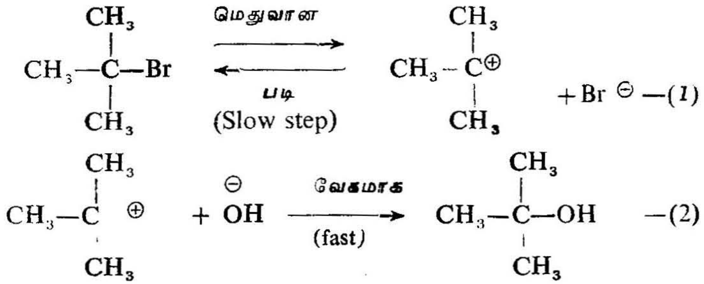
(ஆ) S_N^1 வழிமுறை ($S_n{}^1$ Mechanism) :

t - புயூடைல் புரோமைடின் நீராற் பகுப்பு வினை,

$$(CH_3)_3\ C\text{-}Br + \overset{\ominus}{OH} \longrightarrow (CH_3)_3\ C - OH + Br^{\ominus}$$

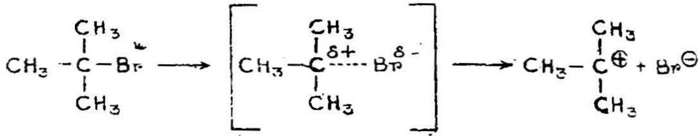
ஹைடிராக்சைடு அயனியின் அடர்வைச் சார்ந்திராமல் t -புயூடைல் புரோமைடின் செறிவை மட்டும் சார்ந்ததொரு 'முதல் வகை'

வினை வேகவியலைக்கொண்டதெனக் கண்டோம். ஆகவே, இவ் வினை அதன் வேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் படியில் ஒரே வகை மூலக்கூறுகளை மட்டுமே கொண்டதொரு 'ஒரு மூலக்கூறு' (Unimolecular reaction) வினையாகும். கீழ்க்காணும் இருபடிவினை வழிமுறை இதற்குப் பொருத்தமெனக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது.



இவ் வழி முறையின் முதற்படி t—ப்யூடைல் புரோமைடு t-ப்யூடைல் கார்போனியம் அயனியாகவும் புரோமைடு அயனி, யாகவும் இரண்டாகப் பிரிவதாகும். மேலே காட்டியவாறு, இப் படி மீள் தன்மையுள்ள மெதுவான படியாகும்; அன்றியும் வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படியும் இதுவே. ஒரு முறை உருவாகிவிட்டால் சாதாரணமாகக் கார்போனியம் அயனிகள் மிக வேகமாக வினையாற்றக் கூடியவையாதலால் இவ் வழிமுறையின் இரண்டாவது படியில் t—ப்யூடைல் கார்போனியம் அயனி ஊடகத்திலுள்ள ஹைடிராக்சைடு அயனியுடன் மிக வேகமாக வினையாற்றி முடிவுப் பொருளான ஆல்ககாலைத் தருகிறது.

இவ் வழிமுறையின் இடைநிலைத்தன்மை மாறு நிலையைக் கீழுள்ளவாறு சித்திரிக்கலாம்.



இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலை

[வலிமை குறைக்கப்பட்ட C-Br பிணைப்புப் பகுதி மின்சுமை கொண்டது.]

இத்தகைய வழிமுறையைக் கொண்ட கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகளை S_N^1 (Substitution Nucleophilic Unimolecular) வினைகள் என வழங்குவர்.

இவ் வழி முறையின் இடைநிலைப் பொருளான கார்போனியம் அயனியின் உருவமைப்புத் தட்டையானதால், கருக்கவர் வினைப் பொருள் (சான்ருக ஹைடிராக்சைடு அயனி) இதை மேலிருந்தும் அல்லது கீழிருந்தும் தாக்கலாமாதலால் d, l ஆகிய இரண்டு ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்களும் (நாம் வினையில் உபயோகித்த t-ஆல்கைல் புரோமைடு ஒரு சமச்சீர்மையற்ற கார்பன் மையத்தைக் கொண்டு ஒளிச் சுழற்சித் தன்மை கொண்ட d ஆகவோ, l ஆகவோ இருந்திருந்தால்) சம அளவில் கிடைக்கும். எனவே S_N^1 வழிமுறையைக் கொண்ட வினைகளின் விளைவுப் பொருள்கள், ஒளிச்சுழற்சித் தன்மை இழந்ததொரு சுழிமாய் கலவை (racemic mixture) ஆகவே இருக்கும்.

வினைத்திறன் (Reactivity)

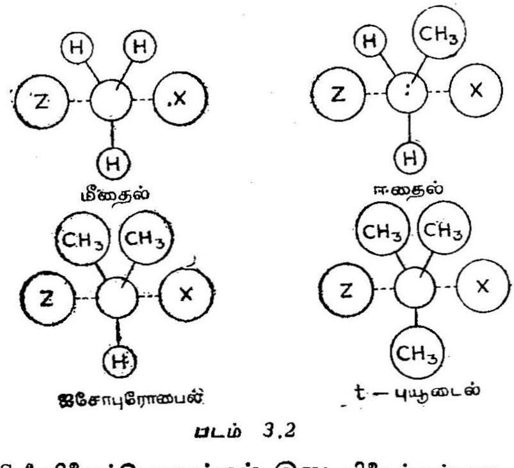
1. S_N **வினைகளில் கட்டமைப்பு விளைவுகள்** (Structural effects in S_N Reactions)

அ. **ஆல்கைல் தொகுதியின் கட்டமைப்பு** (Structure of the Alkyl Group)

(i) S_N^2 வினைகள் : ஆல்கைல் தொகுதியின் கட்டமைப்பில் மாற்றமேற்பட்டால் S_N^2 வினைகளில் வினைத்திறன் எவ்வகையில் இது பாதிக்கப்படும் என்பதை அறிய, வினைப்பொருள்கள், இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலை ஆகிய இரண்டின் வடிவுகளையும் (shapes) ஒப்பிடவேண்டும். முதலில் மீதைல் புரோமைடில் தொடங்குவோம் (படம் *3. 2*). இங்கு வினைப்பொருள், விளைவுப்பொருள் ஆகிய இரண்டிலுமே கார்பன் வினைமையமானது வழக்கமாக உள்ளது போன்று நான்முகி வடிவைக்கொண்டிருக்கின்றன. ஆனல், இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையில் கார்பன் வினைமையம் நான்கு அணுக்களுக்குப்பதிலாக ஐந்து அணுக்களுடன் இணைந்திருக்கிறது என்பதைக் கவனிக்கவேண்டும். நாம் முன்னர்க் கண்டவாறு (படம் *3.1* , இதன் உருவமைப்பில் C—H பிணைப்புகள் ஒரு சக்கரத்தின் கம்பிகள் போலவும் (spokes of a wheel), C—OH, C—Br ஆகிய பிணைப்புகள் அதன் அச்சுப்போன்றும் அமைந்தனவாகும்.

இந் நிலையில், மீதைல் புரோமைடின் ஹைடிரஜன்களைப் படிப்படியாக மீதைல் தொகுதிகளைக்கொண்டு பதிலீடு செய்துகொண்டே போனல் விளைவு என்னவாய் இருக்கும் ? அதாவது, மீதைல் புரோ

மைடிலிருந்து, ஈதைல்மற்றும் ஐசோபுரோபைல் புரோமைடு வழியாக. t - புயூடைல் புரோமைடை அடையும்போது இடைநிலைத் தன்மைமாறுநிலைகளின் தன்மையில் எவ்வித மாற்றம் இருக்கும்? ஹைடிரஜன்களைப் படிப்படியாகப் பரிமாணம் அதிகமுள்ள மீதைல் தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்யச் செய்ய வினை மையக் கார்பனிடத்தே நெரிசல் (crowding) அதிகமாகிக்கொண்டேபோகும். ஆனால், இந்நெரிசல் வினைப்பொருளில் இருப்பதைவிட இடைநிலைத்தன்மை மாறு நிலையில் கடுமையாக இருக்கும். ஏனெனில், இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையில் சாதாரணமாய் இருப்பதைவிட அதிகமாக ஒரு தொகுதி கார்பன் வினைமையத்தே பிணைக்கப்பட்டிருப்பதால் OH, Br போன்ற ஏற்கெனவே பரிமாணம் அதிகமுள்ள இரண்டு தொகுதிகளுக்குமிடையே மீதைல் தொகுதிகள் சிக்கித் தவிக்க வேண்டியிருக்கும். இதன் விளைவாக, படம் 3.2-ல் காண்பது போன்று கார்பன் வினைமையத்தே மீதைல் தொகுதிகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்க அதிகரிக்க இத்தொகுதிகளுக்கிடையே ஏற்படும் 'பிணைப்பால் அல்லாத இடையீடு' (non-bonded interaction) கடுமையாகும். இதற்கு ஒத்திசைவாக வினையின் கிளர்வுகொள் ஆற்றலும் (Eact.) அதிகரிக்கும் ; Eact. அதிகரித்தால் வினைவேகம் குறையும்.



படம் 3.2

நிற்க, S_N2 வினைப்பொருள்கள், இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலை இவை இரண்டையும் மின் முனைவு விளைவு சார்பாக இப்பொழுது ஒப்பு நோக்குவோம். இடைநிலைத்தன்மை மாறு நிலையில், நாம் முன்னர்க் கண்டவாறு, கார்பன் வினை மையத்திற்கும் ஹைடிராக்சைடு அயனிக்கும் இடையில் பகுதி அளவே உருவான பிணைப்பும், அதே போன்று வினை மையத்திற்கும் ஹேலைடு அயனிக்கும்

இடையே பகுதி அளவே உடைபட்ட பிணைப்பும் உள்ளன. அதாவது ஹைடிராக்சைடு அயனி எலெக்ட்ரான் இணை ஒன்றைக் கார்பன் மையத்தே கொண்டுவரும் தறுவாயில் உள்ளது; ஹேலைடு அயனி எலெக்ட்ரான் இணையொன்றை அங்கிருந்து எடுத்துச் செல்லும் தறுவாயில் உள்ளது. இவ் விரண்டில் (பிணைப்பு உருவாக்கம், பிணைப்பு உடைப்பு) ஒன்று மற்றதை விட அளவில் அதிகமாகவோ குறைவாகவோ நிகழ்ந்தாலன்றி இடைநிலைத்தன்மையில் வினை மையத்தே எலெக்ட்ரான் சுமை (charge) வினை ஆரம்பத்தில் இருந்ததை விட அளவில் அதிகமாகவோ குறைவாகவோ இருக்க வாய்ப்பில்லை. பொதுவாக. இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையின் போது கார்பன் வினைமையத்தே OH தொகுதி எந்தஅளவு பிணைபடுகின்றதோ அவ்வளவே $Br^{\ominus}$— ம் விடுபடும் நிலையில் இருக்குமாதலால், தாங்கி மூலக்கூறுான ஆல்கைல் ஹேலைடின் பதிலீட்டுத் தொகுதிகளிலுள்ள எலெக்ட்ரான் உந்தும் (electron releasing) அல்லது கவரும் (attracting) தன்மையானது வினைப்பொருளையும் இடைநிலைத்தன்மை மாறு நிலையையும் அதே வகையிலும் அளவிலும்தான் பாதிக்குமாதலால், மின். முனைவு வினைகளால் S_N^2 வினைகள் பாதிக்கப்பட அதிக வாய்ப்பில்லை என்று கணிக்கலாம்.

எனவே, மீதைல், ஈதைல், ஐசோபுரோபைல் மற்றும் t-பியூடைல் ஆகியவை அடங்கிய ஒரு தர்க்கரீதியான தொடரின் S_N^2 வினைகளின் வேகவீத வேறுபாடுகள் பெரும்பாலும் கொள்ளிடச் சார்பு (steric) விளைவால்தான் இருக்கவேண்டுமே தவிர, மின் முனைவு விளைவுகளால் இருக்க அதிக வாய்ப்பில்லை. 3.2-ல் தரப்பட்டுள்ள புள்ளி விவரங்கள் இதை மெய்ப்பிக்கின்றன.

அட்டவணை-3.2

வினை : $R\text{-}Br + I^{\ominus} \xrightarrow[\text{ஊடகம்}]{\text{அசெடோன்}} RI + Br^{\ominus}$

(i) R (α-பதிலீடுகள்)	CH_3	CH_3CH_2	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_3C$
SN^2 ஒப்புமான வேக வீதங்கள்	145	1	0.0078	<0.00051
(ii) R (β-பதிலீடுகள்)	CH_3CH_2	$CH_3CH_2CH_2$	$(CH_3)_2CHCH_2$	$(CH_3)_3C\text{-}CH_2$
SN^2 ஒப்புமான வேக வீதங்கள்.	1	0.82	0.036	0.000012

028.

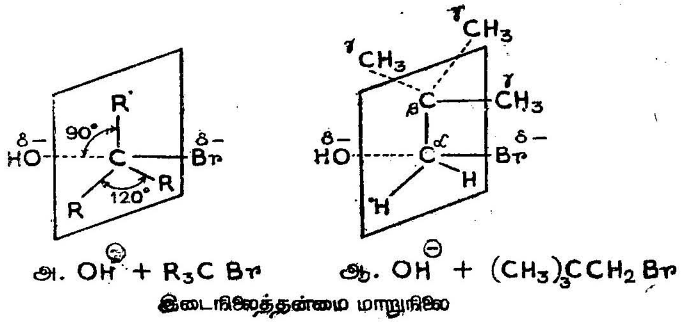
அட்டவணை 3.2-ல் காண்பதுபோன்று கார்பன் வினைமையத்தே உள்ள ஹைடிரஜன்களைப் படிப்படியாக மீதைல் தொகுதிகளைக் கொண்டு பதிலீடு செயய்ச்செய்ய S_N^2 வினை வேகவீதம் குறிப்பிடத் தக்க வகையில் குறைகிறது. மீதைல் தொகுதிகளுக்குப் பதிலாகப் பீனைல் (C_6H_5) போன்ற அரோமேடிக் தொகுதிகளைக் கொண்டு பதிலீடு செய்த ஆய்வுகளிலும் இத்தகைய போக்கே காணப்பட்டது. ஆகவே பொதுவாக, S_N^2 வினைகளின் வேகவீதம் கீழ்க் காணும் வரிசைமுறையில் உள்ளது :

$$CH_3 \times > 1^\circ \quad 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$$
$$1^\circ$$

அன்றியும், கொள்ளிடச் சார்பு விளைவுகள் நிகழாவண்ணம் கட்டுப் படுத்தி மின் முனைவு விளைவை மட்டும் S_N^2 வினைகளில் ஆய்ந்ததில் S_N^2 வினைகள் மின் முனைவு விளைவுகளால் அதிகமாகப் பாதிக்கப்படு வதில்லை எனக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது.

β-பதிலீடுகளால் ஏற்படும் விளைவுகள் (Effect of β-substitutes) அட்டவணை 3.3-லிருந்து S_N^2 வினைகளின் மற்றொரு கொள்ளிடச் சார்பு அம்சமும் விளங்கும். அதாவது, வினை மைய α-கார்பனில் மட்டுமன்றி அதற்கடுத்த B கார்பனில் உள்ள ஹைடிரஜன்களைப் படிப்படியாக மீதைல் தொகுதிகளைக் கொண்டு பதிலீடு செய்வதாலும் S_N^2 வினை வேகவீதம் வெகுவாகப் பாதிக்கப்படுகின்றதென்பதைக் காணலாம். இப் பாதிப்பு எவ்வளவு உள்ளது என்பதை இத்தொடரின் இறுதியிலுள்ள நியோபென்டைல் (Neopentyl) புரோமைடின் வேகவீதத்தைக் கூர்ந்து நோக்கினாலே விளங்கும்; S_N^2 வழிமுறையில் இது வினைபடுவதேயில்லை என்பது இதன் மிகக்குறைந்த ஒப்புமான வேகவீத மதிப்பிலிருந்து தெரிய வரும். இஃதொரு ஓரிணைய ஹேலைடாக (primary halide) இருந்த போதிலும், இவ்வகைப் போக்கு இதற்கு இருப்பது பொதுவாக வியப்பிற்குரியதெனினும், இதற்கான இடைநிலைத்தன்மை மாறு நிலையை உற்றுநோக்கினால் (படம் 3.3) இப்போக்குச் சரியே என்பது விளங்கும்.

படம் 3.3-ல் காட்டியவாறு, நியோபென்டைல் புரோமைடின் மூன்று β-மீதைல் தொகுதிகளின் கொள்ளிட நெருக்கடி, வினைவாக HO --- C --- Br அமைப்புக்கு, வினைக்கு அவசியமான ஒருதள நேர்கோட்டு(linear) வடிவமைப்புக்கிட்டச் சாத்தியமில்லை; ஆகவே, இவ் வழிமுறையில் வினை தடுக்கப்படும். மாறாக, n புரோபைல் ஹேலைடில் உள்ளது போன்று ஒரே ஒரு மீதைல் மட்டும் β—கார்



படம் 3.3

பனிலிருந்தால், கார்பன்—கார்பன் ஒற்றைப் பிணைப்புகளுக்கிடையேயுள்ள கட்டற்ற சுழற்சியின் (free rotation) விளைவாக இத்தகைய கொள்ளிடச் சார்பு வினைத்தடுப்பு (steric hinderance) அவ்வளவாக இருக்காது. எனவேதான், ஈதைல் ஹேலைடுக்கும், n-புரோபைல் ஹேலைடுக்குமிடையே அவ்வளவாக வேகவீத வேறுபாடு இல்லை.

ii) S_N^1 **வினைகள் :** இவ்வகை வினைகள் இரண்டு படிகள் கொண்ட வினைகள் என்றும், ஆல்கைல் ஹேலைடுகளிலிருந்து கார்போனியம் அயனிகள் உண்டாகும் படிகள்தாம் வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும்படி என்றும் முன்பே கூறப்பட்டது. ஆகவே, S_N^1 வினைகளில் ஒரு குறிப்பிட்ட ஆல்கைல் ஹேலைடின் வினைத்திறன் அது எவ்வளவு உறுதிநிலையுள்ள கார்போனியம் அயனியை உருவாக்கும் என்பதைத்தான் பொறுத்திருக்கும். இன்னும் சற்று ஆழ்ந்தறிய வேண்டுமெனில் S_N^1 வினைகளின் இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையை உற்று நோக்க வேண்டும்.

$$R-X \longrightarrow \left[\begin{matrix} \delta+ & \delta- \\ R\ldots\ldots & X \end{matrix} \right] \longrightarrow R^{\oplus} + X^{\ominus}$$

இடைநிலைத்தன்மை மாறு நிலை: கார்பன் வினைமையம், பகுதி நேர்மின் சுமையைப் (partial + ve charge) பெற்றிருக்கிறது.

[கார்போனியம் அயனி] கார்பன் வினைமையம் முழு நேர்மின் சுமையைப் பெற்றிருக்கிறது.

கார்போனியம் அயனிகளைத் திண்மைபெறச் செய்யவும் (stablise) எலெக்ட்ரான் தூண்டல்,உடனிசைவுபோன்ற மின் முனைவு விளைவுகள் இடைநிலைத் தன்மை மாறு நிலையில் உருவாகிக் கொண்டிருக்கிற கார்போனியம் அயனியையும் (incipient carbonium ion) வலுப்பெற உதவுமாதலால், கார்பன்வினைமையத்தே எத்தனைக் கெத்தனை எலக்ட்ரான் வழங்கும் தொகுதிகள் உள்ளனவோ (t - புயூடைலில் உள்ளது போன்று) அவ்வளவுக்கவ்வளவு S வினை வேகமும் அதிகரிக்கும். அட்டவணை 3.3-ல் உள்ள புள்ளி விவரங்கள் இதை மெய்ப்பிக்கின்றன.

அட்டவணை 3.3

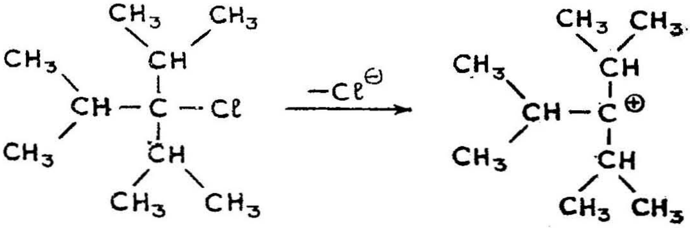
வினை : $R-Br \longrightarrow R^{\oplus} + Br^{\ominus} \xrightarrow{H_2O} R-OH + HBr$

R	CH_3	CH_3CH_2	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_3C$
ஒப்புமான வேகவீதம்	1.05	1.00	11.6	1.2×10^6

பொதுவாக, S_N^1 வினைகளின் ஒப்புமான வேகவீதங்கள், கார்போனியம் அயனிகளின் ஒப்புமானத் திண்மை வரிசைப்படியே அமையும். அதாவது பென்சைல் அல்லைல் (allyl) $> 3° < 2° < 1° <$ CH_3X என்ற வரிசையில் அமைந்திருக்கும்.

S_N^1 வினைகளில் கொள்ளிட விளைவுகள் முக்கியமாக இருக்கக் காரணக் கூறில்லை. ஏனெனில், S_N^2 வினைகளில் உள்ளது போன்று S_N^1 வினைகளின் இடைநிலைத்தன்மை மாறு நிலையில் கொள்ளிட நெருக்கடி (steric crowding) ஏற்படுவதில்லை. மேலும், வினைப்பொருளில் நான்கு அணுக்களுடன் பிணைபட்டிருக்கும் கார்பன் வினைமையத்தே இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையின் போது ஓர்

அணுவின் பிணைப்புக் குறைகிற நிலையில் இருப்பதால் (கார்போனியம் அயனியில் மூன்று தொகுதிகளே பிணைபட்டிருக்கின்றன.)



கொள்ளிட நெருக்கடி [Steric crowding]

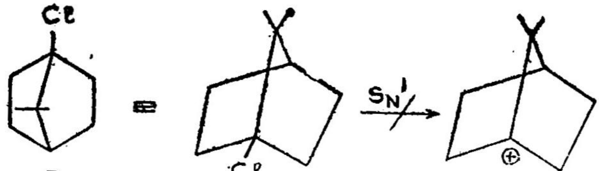
கொள்ளிட நெருக்கடிக் குறைப்பு [Relief of steric strain]

உண்மையில் இடவசதி அதிகமாகிறது. ஆகவே, மிகவும் அதிகமாக பதிலீடு செய்யப்பட்ட கொள்ளிட நெருக்கடி அதிகமுள்ள ஆல்கைல் ஹேலைடுகளின் S_N^1 வினைகளை ஆய்ந்தால் உண்மையில் கொள்ளிட வினைவேக அதிகரிப்பு (steric accelaration) இருப்பதைக் காணலாம். எடுத்துக்காட்டாக, மும்மை சோபுரோமைல் (trisopropyl) மீதைல் குளோரைடின் நீராற் பகுப்பு S_N^1 வினை வேக வீதம், t புயூடைல் குளோரைடின் வினைவேகத்தைவிடக்கிட்டத்தட்ட ஒன்பது மடங்கு அதிகமாகும்.

பல்வளையச் சந்திப்பு உச்சிகளில் நிகழும் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகள் (SN Reactions at Bridgehead positions) :

கார்போனியம் அயனிகள் p^2 வகை இனக்கலப்பு ஆக்கப்பட்ட ஆர்பிட்டல்களைக் (hybridised orbitals) கொண்டவை எனவும், தட்டையான சமதள வடிவமைப்புக் கொண்டவை எனவும் அறிந்தோம், S_N^1 வகை வினைகளின் இடைநிலைப் பொருள்களாக இடைப்படும் அனைத்துக் கார்போனியம் அயனிகளுமே மேற்கண்ட நியதிகளுக்குக் கட்டுப்பட்டுதான் நடக்க வேண்டும். எனவே, ஒரு Sn^1 வினையின்போது பெறப்படும் கார்போனியம் அயனியானது மூலக்கூறு உருவமைப்பு உள்ளிட்ட குணங்களால் (built in molecular configuration factors), எடுத்துக்காட்டாகப் பல்வளையச் சந்திப்பு உச்சிகளில் அமைந்த கார்போனியம் அயனிகள் (bridge head carbonium ions) போன்று சமதள தட்டையான

வடிவமைப்பை அடைவதற்குத்தடை இருந்தால், ஒன்று அக் கார்போனியம் அயனியை இடைநிலைப் பொருளாகக் கொண்ட Sn^1 வினை முற்றிலும் நிகழாது; அல்லது அப்படியே மீறி நிகழ்ந்தாலும் அவ்வினையின் வேகவீதம் மிகமிகக் குறைவாகவே இருக்கும். சான்றாக, 1-குளோரோ எபோகேம்பேனை (1-chloro apo camphane, I Sn^1 வினைகளுக்கான சூழ்நிலையில் வினையாற்ற வைத்தால் இவ் வினைகள் அநேகமாக முற்றிலும் நிகழ்வதேயில்லை.



I II

சேர்மம் I ஏன் S_N^1 வினைகளில் ஈடுபடுவதில்லை என்பது இதிலிருந்து விளையும் கார்போனியம் அயனி II-ன் வடிவமைப்பை ஆய்ந்தால் புலனாகும். மேலே காட்டியவாறு II-ல் நேர் மின் சுமையை ஏற்றிருக்கும் கார்பன் வினை மையம் இரு வளையச் சந்திப்பு உச்சி ஒன்றில் அமைந்திருப்பதால் கார்போனியம் அயனிகளுக்கு இன்றியமையாத சமதள தட்டை உருவமைப்பை அது அடைய இயலாது. எனவே II போன்ற கார்போனியம் அயனிகள் உருவாகா; அதாவது, S_N^1 வினை பல்வளையச் சந்திப்பு உச்சிகளில் சாதாரணமாக நடைபெறுதென்பது தெளிவு.

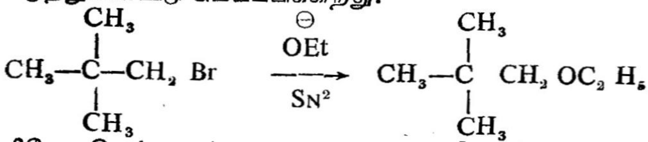
மேற்கண்ட 1-குளோரோ எபோகேம்பேன் (I) Sn^2 வழிமுறையிலும் வினையாற்ற இயலாது. ஏனெனில், இம் மூலக் கூறின் கூடு போன்ற வளைய வடிவமைப்பு Sn^2 வினை வழிமுறைக்கேற்ற பின்புறத்தாக்குதல் நிகழ உகந்த ஒன்றன்று. ஆகவே, பொதுவாக, பல்வளையச் சந்திப்பு உச்சிகளில் Sn_1, Sn_2 ஆகிய இரண்டு வழிமுறைகளிலுமே கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகள் நிகழா.

S_N^1 வினைகளின் போது நிகழும் அமைப்பு மாற்றங்கள் (Rearrangements during S_N^1 Reaction)

S_N^1 வினைகளின் வழிமுறையில் கார்போனியம் அயனிகள் இடைப்படுகின்றன என்பது உண்மையானால், கார்போனியம்

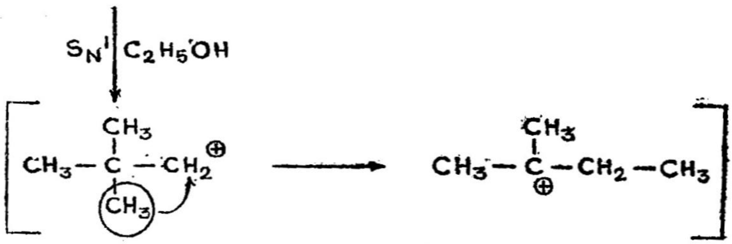
[1] அத்தியாயம் 1-ல் விவரிக்கப்பட்டதை இங்கு நினைவு கூர்க.

அயனிகளின் தனிச் சிறப்பான மற்றொரு வகை வினையையும் அதாவது மூலக்கூறு அமைப்பு மாற்றங்களையும் (Molecular rearrangements), S_N வினைகளின் பக்க வினையாக (side reaction) எதிர் பார்க்கலாம். இக் கணிப்புச் சரியே என்பதைக் கீழ்க்காணும் எடுத்துக்காட்டு மெய்ப்பிக்கிறது.



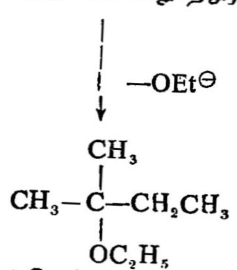
நியோ பென்டைல் [Neopentyl] புரோமைடு

[மூலக்கூறு அமைப்பு மாற்றமேதுமில்லை]



கார்போனியம் அயனி [திண்மை குறைந்தது]

3° கார்போனியம் அயனி (திண்மை அதிகமுள்ள கார்போனியம் அயனியாக மாறுகிறது)



t-பென்டைல் ஈதைல் ஈதர் [t-Pentyl ethyl ether] Rearranged product.

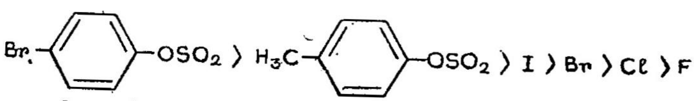
குறிப்பு : S_N2 வினைவழி முறையில் பதிலீடு செய்யும் தொகுதி (nucleophilic reagent) கார்பன் வினை மையத்தே இணைவதும், விலகும் தொகுதி (leaving group) வினை - மையத்திலிருந்து விடுபடுவதும் ஒரே நேரத்தில் நிகழ்வதால் (Synchronus process) S_N1 வினையில் உள்ளது போல் அமைப்பு மாற்றம் ஏற்பட வாய்ப்பு இல்லை. ஆகவே, அமைப்பு மாற்றமடையாத இயல்பான விளைவுப் பொருள் கிட்டுகிறது.

பொதுவாக, S_N வினைகளின்போது அமைப்பு மாற்றமுற்ற விளைவுப் பொருள்களும் கிட்டினால், நிச்சயமாக அதன் வழி முறை S_N^1 வழிமுறைதான் என்பதற்கு அது சிறந்ததோர் ஆதார மாகும்.

ஆ. விலகும் தொகுதியின் தன்மை (Nature of the leaving group)

S_N^1 , S_N^2 ஆகிய இரண்டு வினை வழிமுறைகளின் இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையிலுமே C – X பிணைப்புத் தளர்த்தப்படும் நிலை இருப்பதால், விலகும் X தொகுதியின் (leaving group) இயல்பில் உள்ள வேறுபாடுகள் S_N^1 , S_N^2 ஆகிய இரண்டு வினைகளையுமே பாதிக்கும்

ஒரு சிறப்பான விலகும் தொகுதியாக (effective leaving group) இயங்க, கார்பன் வினைமையத்துடன் X தொகுதியின் பிணைப்பு வலுக்குன்றியதாக (weak r bond) இருத்தல் நல்லது. பொதுவாக, காரத்தன்மை மெலிந்த $X^{\ominus}$ எதிர்மின் அயனிகள் (weakly basic anions) S_N வினைகளில் சிறந்த விலகும் தொகுதிகளாகச் செயல்படும். அதாவது, எவ்வளவுக்கெவ்வளவு அதன் காரத்தன்மை குறைவாக உளதோ, அவ்வளவுக்கவ்வளவு ஒரு தொகுதி சிறப்பானதொரு விலகும் தொகுதியாகச் செயல்படும் எனலாம். இக் கோட்பாட்டின்படி, விலகும் தொகுதிகளை அவற்றின் விலகும் ஆற்றலுக்கேற்பப் பின்வருமாறு வரிசைப்படுத்தலாம்:



புரோசைல் [Brosyl] — டோசைல் [Tosyl]

$> \overset{\ominus}{O}AC > \overset{\oplus}{N}R > OR, OH, NR_2$

ஹைடிராக்சைடு ($OH^{\ominus}$), ஆல்காக்சைடு ($OR^{\ominus}$) ஆகிய இரண்டு எதிர்மின் அயனிகளும் காரத்தன்மை மிகுந்தவை (strongly basic) ஆதலால், S வினைகளின்போது OH, OR ஆகிய இரண்டு தொகுதிகளும் விலகும் தொகுதிகளாகச் செயல்படத் தகுதியற்றவை ஆகும். எனவேதான் ஆல்ககால்களும் (alcohols) ஈதர்களும் (ethers) புரோமைடு அயனியின ($Br^{\ominus}$) முன்பு S_N வினைகளில் ஈடுபடுவதேயில்லை.

$$R-OH + Br^{\ominus} \not\longrightarrow R-Br + \overset{\ominus}{O}H$$

(Strong base)

ஆனல் HB போன்ற அமிலத்தன்மை மிகுந்ததோர் அமிலத்தின் (strong acid) முன்னிலையில் இவ் வினை நிகழும்.

$$RO- + H^{\oplus} \rightleftharpoons R\,O^{\oplus}H \dashrightarrow R^{\oplus} + H\,O$$

weak base

S_N^1 | $Br^{\ominus}$

↓

R-Br

ஏனெனில், மேற்கண்டவாறு, HBR, ஹைடிராக்சில் (OH), ஆல்காக்சில் (OR) ஆகிய தொகுதிகளைப் புரோட்டானேற்றம் (protonation) என்பது முறையே (OH_2, $HO^{\oplus}R$ ஆக மாற்றுவதன் வாயிலாக, அவற்றைத் தகுதிமேம்பட்ட விலகும் தொகுதிகளாக (better leaving groups) மாற்றி அமைக்கிறது.

ஆல்ககால்களின் S_N^1 வினைகளை HBr போன்ற அமிலங்கள் ஊக்குவிப்பதைப் போலவே வெள்ளி (silver), பாதரசம் (Mercury), தாமிரம் (copper) போன்ற உலோக உப்புகளும் ஆல்கைல் ஹேலைடுகளின் S_N^1 வினைவேகங்களை அதிகரிக்கச் செய்கின்றன.

எடுத்துக்காட்டு :

$$R-\ddot{\underset{..}{X}}: \rightleftharpoons R-X\cdots\cdots Ag^{\oplus} \xrightarrow{-AgX} R^{\oplus} \xrightarrow{HY} RY + H^{\oplus}$$

மேலே காட்டியவாறு $Ag^{\oplus}$ போன்ற உலோக அயனிகள் ஆல்கைல் ஹேலைடுகளின் ஹேலஜன்களில் பிணைப்பில் ஈடுபடா எலெக்ட்ரான்களோடு அணைவதன் (complexing) மூலம், விலகும் தொகுதி சாதாரணமாக ஒரு ஹேலைடு அயனியாக இருப்பதற்குப் பதில் ஓர் உலோக ஹேலைடாக மாற்றி அமைப்பது S_N^1 வினைவேகங்களை அதிகரிக்கச் செய்கின்றன. இத் தத்துவமே ஆல்ககால் கரைசல்களில் $AgNO_3$ முன்னிலையில் ஆல்கைல் ஹேலைடுகளை ஓரிணைய, ஈரிணைய, அல்லது மூவிணைய ஹேலைடுகள் எனப் பண்பறி பகுக்கும் (qualitative analysis) சோதனையின் அடிப்படையாகும். வெள்ளி ஹேலைடுகளின் வீழ்படிவு (precipitate) கிடைக்கும் வேகவீதம், நாம் எடுத்துக் கொண்ட ஆல்கைல் ஹேலைடுகளின் ஆல்கைல் தொகுதியின் தன்மைக்கேற்ப இருக்கும். சாதாரணமாக அல்லைலிக் (allylic), பென்சிலிக் ((benzylic) மற்றும் மூவிணைய (tertiary) ஹேலைடுகள் வெகுவிரைவில் சோதனைக்கூட வெப்ப நிலையிலேயே வீழ்படிவைத்தரும் ; மாறாக, ஓரிணைய ஹேலைடுகளைச் சூடுபடுத்தினால்தான் கிடைக்கும்.

இ. கருக்கவர் வினைப்பொருளின் தன்மை (Nature of the Nucleophilic Reagent)

வினைகளின் போது, கருக்கவர் வினைப்பொருள்கள் அவற்றின் எலெக்ட்ரான் இணை ஒன்றைக்கொண்டு கார்பன் வினைமையத்தைத் தாக்குகின்றன எனக் கண்டோம். ஆகவே, எவ்வளவுக்கெவ்வளவு ஒரு வினைப்பானின் இவ் வெலக்ட்ரான் இணை பிணைப்பில் ஈடுபடத் தயாராக உள்ளதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு சிறந்ததொரு கருக்கவர் வினைப்பொருளாக S_N வினைகளில் அது வினையாற்றும் ; அதாவது,

எவ்வளவுக்கெவ்வளவு ஒரு வினைப்பான் காரத் தன்மை (basicity) மிக்கதாக இருக்கிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு சிறப்பானதொரு கருக்கவர் வினைப்பொருளாக அது வினையாற்றும். இதன் அடிப்படையில் காரத்தன்மை மிகுந்த

$$OH^{\ominus}, O^{\ominus}R, R_3C^{\ominus}, H_3N : RNH_2, R_3^{\ominus}$$

போன்ற காரங்கள் சிறந்த கருக்கவர் வினைப் பொருள்களாகும். காரத்தன்மை குறைந்த,

$$H_2O, R\text{-}OH, R\text{-}OR,$$

போன்ற வினைப்பான்கள் அவ்வளவு சிறந்த கருக்கவர் வினைப் பொருள்கள் அல்ல. ஹேலைடுகளைப் பொறுத்தவரையில் அவற்றின் கருக்கவர் திறன் பின்வரும் வரிசை முறையில் அமைந்துள்ளது :

$$I^{\ominus} > Br^{\ominus} > Cl^{\ominus} > F^{\ominus}$$

S_N^1 வினைகளின் இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையில் வினைப்பான்கள் இடம் பெறுவதில்லை. எனவே, கருக்கவர் வினைப் பொருளின் தன்மையில் உள்ள வேறுபாடுகள் S_N^1 வினைகளைப் பாதிக்காது ; அப்படிப் பாதிக்கப்பட்டால் அவை S_N^2 வினைகளாகத்தான் இருக்கவேண்டுமென்று கணிக்கலாம். அன்றியும், ஒரு **கவர் பதிலீட்டு வினை வெற்றிகரமாக நிகழவேண்டுமானால் விலகும் தொகுதியின் காரத்தன்மையைவிட, தாக்கும் கருக்கவர் வினைப் பொருளின் காரத்தன்மை குறிப்பிடத்தக்க அளவில் அதிகமாக இருக்கவேண்டும்.** எடுத்துக்காட்டாக, கீழ்க்காணும் S_N வினைகள் நிகழாது.

$$Cl^{\ominus} + R-OH \not\longrightarrow R-Cl + OH^{\ominus}$$

$$RCOO^{\ominus} + R'OH \not\longrightarrow RCOOR' + OH^{\ominus}$$

$$I^{\ominus} + ROR \not\longrightarrow RI + \overset{\ominus}{O}R$$

[**குறிப்பு** : தாக்கிகளைவிட விலகும் தொகுதிகள் வன்மையான காரங்கள் என்பதைக் கவனிக்கவும்.]

ஐயோடைடு அயனி (Iodide ion) : மற்றெந்த அயனியையும்விட ஐயோடைடு அயனிக்கு ஒரு தனிச் சிறப்பு உள்ளது. அதாவது,

* காரத்தன்மையும் (bascicity), கருக்கவரும் தன்மையும் (nucleophilicity) எல்லாச் சமயங்களிலும் ஒன்றாக இருத்தல்வேண்டும் என்ற அவசியமில்லை என்பதை இங்கு உணரவேண்டும். ஏனெனில், காரத்தன்மையின் அளவானது அவ் வினைப்பொருள் புரோட்டானை நோக்கி எவ்வளவு கவர்ச்சி கொண்டுள்ளது (nucleophilicity towards the proton) என்பதையும், கருக்கவரும் தன்மையின் அளவு அதே வினைப்பொருள் கார்பனை நோக்கி (nucleophilicity towards the carbon) எவ்வளவு கவர்ச்சி கொண்டுள்ளது என்பதையும் பொறுத்ததாகும்.

இஃதொரு சிறந்த கருக்கவர் வினைப்பொருள் (powerful nucleophil) மட்டுமன்றிச் சிறந்ததொரு விலகும் தொகுதியுமாகச் (good leaving groups) செயல்பட வல்லதாகும். ஆகவே, அயோடைடு அயனியை மற்ற S_N வினைகளுக்கு ஒரு சிறந்த வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுத்தலாம். எடுத்துக்காட்டாக, நீரிய (equaous) மீதைல் புரோமைடின் ஒரு கரைசலுடன் சிறிதளவு, அயோடைடைச் சேர்த்தால், மீதைல் புரோமைடின் நீராற்பகுப்பு வினை விரைவுபடுத்தப்படுகிறது.

$$I^{\ominus}\,CH_3Br \longrightarrow \left.\begin{matrix} CH_3I \\ + \\ Br^{\ominus} \end{matrix}\right\} \xrightarrow{H_2O} \left.\begin{matrix} CH_3OH \\ + \\ H^{\oplus}, I^{\ominus} \end{matrix}\right\} \xrightarrow{CH_3Br} \left.\begin{matrix} CH_3I \\ + \\ Br^{\ominus} \end{matrix}\right\} \xrightarrow{etc.}$$

ஏனெனில், நீருடன் மீதைல் புரோமைடின் மெதுவாக நிகழும். நீராற் பகுப்பு வினையோடு அயோடைடு அயனி பங்கேற்கும் மேற்கண்ட வேகமான தொடர் வினைகளும் நிகழும். இத் தொடர் வினையின் நிகர முடிவு என்னவெனில் அயோடைடு அயனியின் வாயிலாக மீதைல் புரோமைடு வேகமேம்பாட்டுடன் நீராற் பகுக்கப்படுகிறது. ஆனல், அயோடைடு அயனி பயன்படுத்தப்படும் ஒவ்வொரு முறையும் மீண்டும் உண்டாக்கப்படுவதைக் காணலாம்.

சோடியம் அயோடைடைப் பயன்படுத்தி, கரிம ஹேலைடுகளைப் பண்பறி பகுக்கும் சோதனை, அயோடைடு அயனியின் மேற்கண்ட அதிசிறப்பான கருக்கவரும் தன்மையை (high nucl ophilicity) அடிப்படையாகக் கொண்டதே. இச் சோதனையில் ஆல்கைல் ஹேலைடின் ஓர் அசெட்டோன் கரைசல் (ac tone solution) சோடியம் அயோடைட்டின் அசெட்டோன் கரைசலுடன் சேர்க்கப்படுகிறது. கரைப்பானுன அசெட்டோனின் குறைவான மின்முனைத் தன்மையும் அயோடைடு அயனியின் உயர்ந்த கருக்கவர் தன்மையும் வினை முற்றிலும் S_N^2 வழிமுறையிலேயே நிகழ வகை செய்கின்றன. ஓரிணைய ஹேலைடுகள் வெகுவிரைவில், சோதனைக் கூட வெப்பநிலையில் வினைபுரிகின்றன; ஈரிணைய, மூவிணைய, ஹேலைடுகள் பொதுவாகச் சோதனைக்கூட வெப்பநிலையில் வினை புரிவதில்லை. சோடியம் அயோடைடைப் போலல்லாமல் சோடியம் குளோரைடும் புரோமைடும் அசெட்டோனில் கரைவன அல்ல ஆதலால், வினை நிகழ்வதை இவற்றின் வீழ்படிவு கிடைப்பதன் மூலம் எளிதில் அறியலாம்.

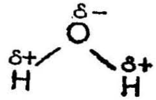
2. கரைப்பான்களின் தன்மையால் S_N வினைகளில் ஏற்படும் விளைவுகள் (Solvent effects in Reactions)

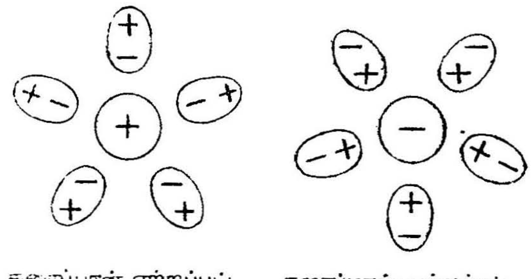
ஊடகத்தின் தன்மையால் (nature of the medium) மின்முனைவுள்ள (polar) வினைகளின் வேக வீதங்கள் பெரிதும் பாதிக்கப்படு

கின்றன. ஊடக விளைவிகள் (solvent or medium effect) எந்த அளவு இருக்கும் என்பது, வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படியில், அயனிகள் உருவாக்கப்படுகின்றனவா, அழிக்கப்படுகின்றனவா அல்லது இவ் விரண்டும் நிகழ்வதில்லையா என்பதைப் பொறுத்ததாகும்.

அயனிப்படுத்தும் கரைப்பான்கள் ((Ionising solvents) : பொதுவாக அயனிகளைக் கரைப்பானேற்றம்* (solvation) வாயிலாக உறுதி நிலைப்பாக்கும் (stablis:) திறன் கொண்ட கரைப்பான்களே, சிறந்த

* கரைப்பானேற்றம் (solvation) : நீர்போன்ற ஏதொரு கரைப்பானில் ஒரு நேர்மின் அயனியோ (cation) எடுத்துக்காட்டாக $Na^{\oplus}$ அல்லது எதிர்மின் அயனியோ (anion] எடுத்துக்காட்டாக $Cl^{\ominus}$, இருப்பதாகக் கொள்வோம். நீரின் மூலக்கூறுகள் கீழ் சித்திரித்தவாறு நேர்மின் சுமை கொண்ட முனைகளையும் எதிர்மின் சுமை கொண்ட முனைகளையுமுடைய மின்முனைவுமிக்க (extremely polar) மூலக்கூறுகளாதலால், நீரின் எதிர்மின் முனைவு கொண்ட முனைகளுக்கு $Na^{\oplus}$ போன்ற நேர்மின் சுமை கொண்ட அயனிகளுக்குமிடையிலும், நீரின் நேர்மின் முனைவுகொண்ட முனைகளுக்கும் $Cl^{\ominus}$ போன்ற எதிர்மின் சுமை கொண்ட அயனிகளுக்குமிடையிலும் நிலைமின்னியல் கவர்ச்சிகள் (electrostatic attraction) இருக்கும். இவ்வகைக் கவர்ச்சிகளை அயனி - இருமுனையி (ion - dipole) பிணைப்புகள் என வழங்கலாம். இவ்வகைப் பிணைப்புகள் வலு மிகக் குறைந்தனவாக இருப்பினும் இதன் விளைவாக, படம் 3·4-ல் சித்திரித்துள்ளது போன்று ஒவ்வொரு அயனியும், அவற்றின் கரைசல்களில், கரைப்பான மூலக்கூறு கூட்டங்களால் (cluster of solvent molecules) சூழப்பட்டிருக்கும் இதையே கரைப்பான் ஏற்றம் (solvation) என்று கூறுகிறோம்.





படம் 3-4

ஓர் அயனி அமைப்பின் கரைப்பான் ஏற்றம் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு அதிகமாக இருக்கிறதோ, அவ்வளவுக்கவ்வளவு அதன் தன்மை ஆகவே, ஒரு வினையின் இடைநிலைத் தன்மை மாறு நிலையின் போது உருவாகிக்கொண்டிருக்கும் அயனி அமைப்பு (incipient icn6) கரைப்பான் ஏற்றத்தால தன்மை பெறும் அளவிற்கேற்ப, இடைநிலைத் தன்மை மாறு நிலையின் கிளர்வுகொள் ஆற்றல் குறையும்; அதற்கொப்ப வினை நிகழ்வதும் எளிதாக்கபபட்டு வேக வீதம அதிகரிக்கும்.

அயனிப்படுத்தும் கரைப்பான்களாகும் (ionising solvents). நீரும் ஃபார்மிக் அமிலமும் (formic acid) மிகச்சிறந்த அயனிப்படுத்தும் கரைப்பான்களாகும். மெத்தனல் (MeOH), எத்தனல் (EtOH), மற்றும் அசெட்டிக் அமிலம் (CH_3COOH) நைட்ரோ மீதேன் (CH_3NO_2), செட்டோ நைட்ரைல் (CH_3CN) போன்ற கரைப்பான்களும் அயனிகளைத் திண்மையுறச் செய்வதில் சிறந்தவையே. அசெட்டோன் (acetone), ஈதர் (ethare) போன்றவை அவ்வளவு சிறப்பான அயனிப்படுத்தும் கரைப்பான்கள் அல்ல. ஹெக்சேன் (Hexane), போன்ற ஹைட்ரோ கார்பன்கள் (Hydrocarbons) அயனிப்படுத்தவல்லா (non-ionising) மின் முனைவற்ற கரைப்பான்கள் ஆகும்.

S_N வினைகளில் கரைப்பான் விளைவுகளின் தன்மை அல்லது போக்கு எவ்விதம் இருக்குமென்பதைக் கீழ்க்காணும் நான்கு நியதிகளின் அடிப்படையில் பொதுவாகக் கவனிக்க இயலும்.

(i) அயனிகளுக்கிடையில் நிகழும் வினைகளுக்கும், மின்னேற்றமேதுமற்ற (uncharged) மூலக்கூறுகளிலிருந்து அயனிகள் உருவாகின்ற வினைகளுக்கும்தான் கரைப்பான் விளைவுகளின் அளவு பொதுவாக அதிகமாக இருக்கும்.

(ii) ஒரு வினையின் இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையின்போது, வினைப் பொருளிலிருந்ததைக் காட்டிலும், மின் சுமையில் அதிகரிப்பு (increase in net charge) இருந்தால், அவ்வினை மின் முனைவற்ற கரைப்பான்களில் நிகழ்வதைவிட மின் முனைவுள்ள கரைப்பான்களில் வேகமாக நிகழும்.

(iii) மாறாக, ஒரு வினையின் இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையின் போது வினைப்பொருளில் இருந்ததைவிட மின்சுமையின் அளவு குறைந்தால், அவ் வினை மின்முனைவற்ற கரைப்பான்களில் வேகமாக நிகழும்; மின் முனைவு உள்ள கரைப்பான்கள் இவ் வினை வேகத்தைக் குறைக்கும்.

(iv) இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையை அடையும் தறுவாயில் தொடக்கத்தில் இருந்த மின்சுமை பரவலாக்கப்பட்டாலும் (dispersal of existing charge) வினைவேகம் குறையும். ஆனல், இவ் விளைவின் அளவு வினைகளின் போது மின்சுமை (charge) புதிதாக உருவாக்கப்படுவதாலேயும் அல்லது இருப்பது அழிக்கப்படுவதாலேயும் ஏற்படுவதைவிடக் குறைவாகவே இருக்கும்.

இந் நியதிகளின் அடிப்படையில் S_N^2 வினைகளில் நிகழும் கரைப்பான் விளைவுகளை அட்டவணை 3.4-ல் காணுமாறு கணிக்கலாம்.

அட்டவணை 3·4

S_N2 வினைகளில் கரைப்பான் விளைவுகள் (Solvent effects in S_N2 Reactions)

	தொடக்கநிலை (Initial State)	இடை நிலைத் தன்மை மாறுநிலை (Transition State)	இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையின் போதுள்ள ஒப்புமான மின்னேற்ற நிலை (Relative charge in the Transition State)	கரைப்பானின் அயனிப்படுத்தும் ஆற்றலை அதிகரிப்பதால் ஏற்படும் விளைவு (Effect of increasing the ionising power of the Solvent)	நியதி (Rule)
(அ)	$Y^{\ominus} + R{-}X$ சான்று : $OH^{\ominus} + R{-}Br \rightarrow R{-}OH + Br^{\ominus}$	$\overset{\delta-}{Y} \ldots\ldots R \ldots\ldots \overset{\delta-}{X}$	மின்சுமை பரவலாக்கப் பட்டிருக்கிறது (dispersal of charge)	வினைகேவம் ஓரளவு குறையும் (small decrease)	(iv)
(ஆ)	$Y + R{-}X$ சான்று : $R_3N: + R{-}Br \rightarrow \overset{\oplus}{R_4N}\, Br^{\ominus}$	$\overset{\delta+}{Y} \ldots\ldots R \ldots\ldots \overset{\delta-}{X}$	அதிகரித் திருக்கிறது (Increased)	வினைவேகம் கணிசமாகக் கூடும் (Large increase)	(ii)
(இ)	$Y^{\ominus} + R{-}X^{\oplus}$ சான்று : $OH^{\ominus} + R\overset{\oplus}{N}R_3 \rightarrow R{-}OH + R_3N$	$\overset{\delta-}{Y} \ldots\ldots R \ldots\ldots \overset{\delta+}{X}$	குறைந்திருக் கிறது (Decreased)	வினைவேகம் கணிசமாகக் குறையும் (Large decrease)	(iii)
(ஈ)	$Y + R{-}X^{\oplus}$ சான்று : $R_3N: + R_3\overset{\oplus}{S} \rightarrow \overset{\oplus}{R_4N} + SR_2$	$\overset{\delta+}{Y} \ldots\ldots R \ldots\ldots \overset{\delta-}{X}$	பரவலாக்கப் பட்டிருக்கிறது (Dispersal)	வினைவேகம் ஓரளவு குறையும்	(iv)

S_N^1 வினைகளில் கரைப்பான் விளைவுகள்

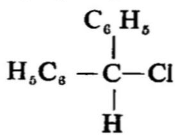
இவ் வினைகளின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படியில் ஓர் அயனி (கார்போனியம் அயனி) மின் நடுநிலையுள்ள வினைப்பொருள் களிலிருந்து உருவாவதால், நியதி (ii -ன்படி, கரைப்பான் எந்த அளவுக்கு மின் முனைவு கொண்டதாக உள்ளதோ அந்த அளவுக்குப் பொதுவாக, S_N^1 வினைகளின் வேகம் அதிகரிக்கும் எனக்கணிக் கலாம்.

$$R\text{-}X \longrightarrow \overset{\delta+}{R}\cdots\cdots\overset{\delta-}{X} \longrightarrow R^{\oplus} + X^{\ominus}$$

இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலை [தொடக்க நிலையைவிட மின்-முனைவு அதிகம் கொண்டது]

↓ விளைவுப் பொருள்

பல ஆய்வுகளின் மூலம் இக்கணிப்பு உண்மையே என மெய்ப்பிக்கப் பட்டிருக்கிறது. சான்ருக, t-புயூடைல் குளோரைடு மற்றும் இரு பீனைல்மீதைல் (Dipheny methyl) குளோரைடு, (I)



I

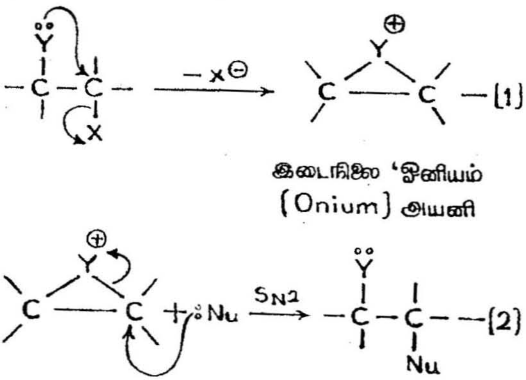
ஆகியவற்றின் S_N^1 கரைப்பான் பகுப்பு (Solvolysis) வினைகளை எத்தனுலிலும் நீரிய எத்தனுலிலும் (aq. Ethanol) நிகழ்த்திஞல் நீரின் விகிதப்படி நீரிய எத்தனுலில் வினைவேகம் கூடுகிறது.

பொதுவாக, ஒரு S_N வினை சிறந்த அயனிப்படுத்துமொரு கரைப்பானில் S_N^1 வழிமுறையிலும், அதே வினை மின்முனைவு குன்றியதோர் ஊடகத்தில் (Poorly ionising medium) S_N^2 வினை வழிமுறையிலும் நிகழும். அன்றியும், ஊடகத்தில் மின்முனைவின் அளவை (Ionising power or polarity) அதிகரிக்க அதிகரிக்க S_N^1 வினைவேகவீதம் கூடுவதாலும், S_N^2 வினைவேகவீதம் குறைவதாலும், அதே வினை, கரைப்பானின் தன்மையைப் பொறுத்து, ஒரு கரைப்பானில் S_N^1 வழிமுறையிலும் மற்றொன்றில் S_N^2 வழி முறையிலும் கூட நிகழலாம். எடுத்துக்காட்டாக, நீரிய ஆல்க காலில் S_N^1 வழிமுறையில் செயல்படும் t-புயூடைல் ஹேலைடுகளின் பல S_N வினைகள் நீரற்ற செட்டோனில் (anhydrous acetone) S_N^1

வழிமுறையில் செயல்படுகின்றன. இதற்கு நேர்மாறாக நீரிய ஆல்ககாலில் S_N^2 வழிமுறையில் செயல்படும் மீதைல் ஹேலைடு களின் சில வினைகள், அயனிப்படுத்துவதில் திறன் மிகுந்த கரைப்பானாகிய ஃபார்மிக் அமிலத்தில் S_N^1 வழிமுறையில் செயல்படுகின்றன.

S_N வினைகளில் அண்டைத் தொகுதிகள் பங்கேற்பதன் விளைவுகள் (Effect of Neighbouring Group participation)

பல்வகை வினைபுரி தொகுதிகளைக்கொண்ட தாங்கி மூலக்கூறுகளில் (poly-functional substrates), வினைமையக் கார்பனுக்கு அடுத்தாற்போலுள்ள கார்பனில் பிணைபட்டிருக்கும் ஒரு தொகுதி ('அண்டைத் தொகுதி) அம் மூலக்கூறின் S_N வினைகளில் பங்கெடுத்துக்கொண்டு வினைவேகத்தையும், முப்பரிமாணப்போக்கையும் பல நேரங்களில் கட்டுப்படுத்தக்கூடும். இவ் விளைவைக் கீழுள்ள வாறு பொதுப்படையாகச் சித்திரிக்கலாம்.



$[Y = COO^{\ominus}, OR, X, C_6H_5$ முதலியன$]$

முதற்படியில் அண்டைத் தொகுதியானது (neighbouring group), ஒரு கருக்கவர் வினைப் பொருளைப் போன்றே வினைமையத்தை முதலில் தாக்கி விலகும் தொகுதியை இடம் பெயரச் செய்கிறது. இவ் வகையில் விளையும் 'ஓனியம்' (onium) இடைநிலைப்பொருள் இரண்டாவது படியில் வினையின் வழக்கமான கருக்கவர் வினைப்பாளுல் (xternal nucleophile) தாக்கப்பட்டு விளைவுப் பொருளைத்தருகிறது. இதன் நிகர விளைவு என்னவெனில் வினைவேகம் அதிகரிக்கப்படுவதுடன் கணிசமான அளவு வினையின்

முப்பரிமாணப் போக்கும் கட்டுப்படுத்தப்படுகிறது. மேலே காட்டியது போன்று இவ்வியங்குமுறையின் விளைவாகத் தொடக்கப் பொருளிலும் இறுதிப் பொருளிலும் உருவமைப்பு மாறாமல் காக்கப்படுகிறது. (retention of configuration); அதாவது தொடக்கத்தில் எந்த உருவமைப்பு இருந்ததோ அதே உருவமைப்பு விளையும் மூலக்கூறிலும் இருக்கும்.

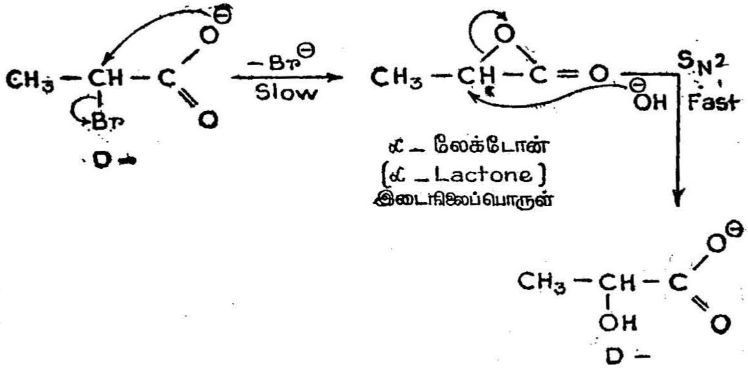
இதற்குச் சிறந்ததோர் எடுத்துக்காட்டு, α – புரோமோ புரோபியோனேட் (α – bromopropionate) அயனியின் கார நீராற்பகுப்பு (basic hydrolysis) வினையாகும். D-α-புரோமோ புரோபியோனிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பை அடர் காரத்தைக் கொண்டு (S_N^2 வினைச் சூழ்நிலை) நீராற் பகுத்தால்,

$$\underset{\text{D}-}{CH_3-\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}H-COO^{\ominus}}\ Na^{\oplus} + NaOH \xrightarrow{S_{N_2}}$$

$$\underset{\text{L}-}{CH_3-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}H-COO}\ \ Na^{\oplus} + NaBr$$

[100 சதவீதம் இடவல மாற்றம்]

எதிர்பார்த்ததைப் போலவே, இயங்குமுறை S_N^2 வாகவும், விளைவுப்பொருள் L – α – ஹைடிராக்சி புரோபியோனேட் (L – α – hydroxy propionat.) அயனியாக உள்ளது. ஆனால், இவ் வினையை



நீர்த்த காரத்தைக்கொண்டு நிகழ்த்தினால், D-α ஹைடிராக்சி புரோபியோனேட் (D-α- hydroxy propionate) அயனியை, அதாவது 100 சதவீதம் உருவமைப்பு மாற்றம் அடையாத (100% retention of configuration) விளைவுப் பொருளைத் தருகிறது. மேற்

காணும் வழிமுறை இதை விளக்கும். முதலில், அண்டைக் கார்பாக்சிலேட் (carboxylate) அயனியானது வினைமைய கார்பனைத் தாக்கி புரோமைடு அயனியை விலக்கி ஒரு α-லேக்டோனைத் (α-lactone) தருகிறது. அடுத்து ஹைடிராக்சைடு அயனி α-கார்பனைத் தாக்கி வினைபுரிவதால் விளைவுப்பொருளான D-லேக்டேட் (D-lactat) அயனி கிடைக்கிறது. இவ் வியங்கு முறையின் இரு படிகளுமே S_N^2 வழிமுறையில் நிகழ்வதால் இருமுறை உருவமைப்பு எதிர்மாறுக்கம் (inversion) நிகழுமாதலால் இறுதியில் உருவமைப்பில் நிகரமாற்றம் ஏதுமில்லாத விளைவுப்பொருள் கிட்டுகிறது. இவ் வினையின் முதற்படிதான் வேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் படி என்று வேகவியல் ஆய்வுகள் காண்பிக்கின்றன.

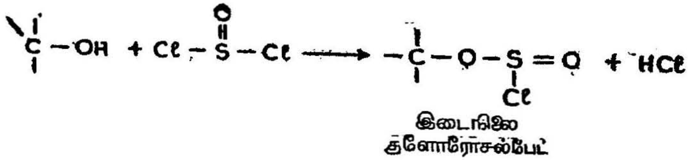
கார்பாக்சிலேட் அயனியைப்போலவே, ஆல்காக்சி (alkoxy) எஸ்டர் (ester) தொகுதிகள், ஹேலஜன் அணுக்கள், மீனைல் தொகுதிகள் போன்ற மற்றும் பல தொகுதிகள் அண்டைத் தொகுதிகளாக வினையாற்றும் பல வினைகள் உள்ளன.

S_N^i வழிமுறை (S_N^i mechanism)

S_N வினைகளுக்கு, S_N^1 , S_N^2 ஆகிய இரண்டு இயங்குமுறைகளைத் தவிர மூன்றாவதொரு வழிமுறையும் உண்டு. இதை S_N^1 (Substitution Nucleophilic internal) என்று குறிப்பிடுவார்கள். இவ் வழிமுறை குறிப்பாக, ஆல்ககால்களின் ஹைடிராக்சைல் தொகுதிகளை ஹேலஜன்களைக் கொண்டு பதிலீடு செய்யப்படும் வினைகளில் காணப்படுகிறது. சான்றாக, ஒளிச்சுழற்சி ஆற்றல் உடைய ஆல்ககால்களை HBR அல்லது PBR_3 போன்ற வினைப்பான்களைக்கொண்டு ஹேலஜன் பதிலீடு செய்தால் வழக்கம் போல், இவ் வினைகள் S_N^2 வழிமுறையைப்பின்பற்றி, உருவமைப்பு எதிர் மாறுக்கம் (inverted) அடைந்த ஹேலைடுகளைத் தருகின்றன. (தவிர, வெவ்வேறு அளவுகளில் சுழிமாய்கலவைகளும் கிடைக்கின்றன). பிரிடின் (pyridine) முன்னிலையில், தயோனைல் குளோரைடை (Thionyl chlorid) வினைப்பானாகப் (reagent) பயன்படுத்தினாலும் இதே போன்ற விளைவுப் பொருள் அதாவது உருவமைப்பு எதிர் மாறுக்கப்பட்ட ஹேலைடுதான் கிட்டுகிறது. ஆனால், பிரிடின் இல்லாமல் தயோனைல் குளோரைடை மட்டும் உபயோகித்தால் விளையும் ஹேலைடில் உருவமைப்பு மாற்றமே ஏதும் நிகழாத வினைமையத்தே தொடக்கத்தில் எந்த உருவமைப்பு இருந்ததோ அதுவே உள்ளதாகக் (retention of configuration) கிடைக்கிறது.

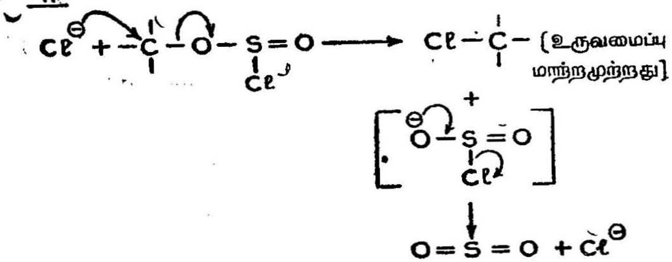
வினையின் இம் முப்பரிமாணப் போக்கை கீழ்க்காணுமாறு விளக்க லாம்.

முதற்படி (Step I) : இடைநிலைக் குளோரோசல்பைட் (Chloro-sulphite) உருவாக்கம்.

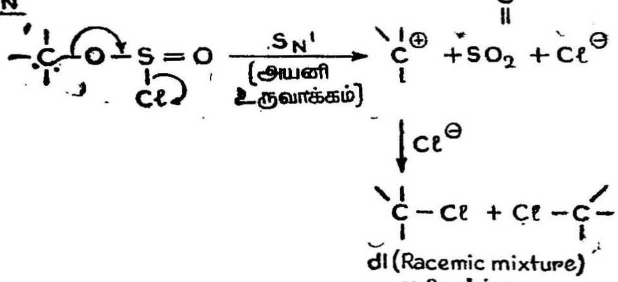


இரண்டாவதுபடி (Step II) : இடைநிலைக்குளோரோ சல்பைட் கீழே சித்திரிக்கப்பட்டுள்ள மூன்று வழிமுறைகளில் ஒன்றைப் பின்பற்றி விளைவுப் பொருளான ஆல்கைல் குளோரைடைத் தருதல்.

1) S_N2



2) S_N1





உருவமைப்பு மாற்றமேதுமடையாதது (Retention of configuration)

பிரிடின் முன்னிலையில் தயோனைல் குளோரைடு S_N^2 வழிமுறையைப் பெரும்பாலும் பின்பற்றும் காரணம் இப்பொழுது விளங்கும்; அதாவது, பிரிடின் முன்னிலையில் முதற்படியில் உண்டாகும் ஹைடிரஜன் குளோரைடு நடுநிலையாக்கப்பட்டுக் குளோரைடு அயனிகள் $(Cl)^{\ominus}$ கிடைக்கும். இக் குளோரைடு அயனிகளுக்குப் போதுமான கருக்கவர் சக்தி (sufficiently nucleophilic) உண்டாதலால் S_N^2 முறையில் குளோரோ சல்பைட்டின் வினைமையக் கார்பனின் பின்புறமிருந்து தாக்கி, உருவமைப்பு எதிர்மாறுக்கப்பட்ட குளோரைடைத் தரும்.

S_N வினைகளின்போது போட்டியிடும் பக்க வினைகள் (Competing Side Reaction during S_N Reaction)

S_N^2, S_N^1 ஆகிய இரண்டு வழிமுறைகளிலுமே, போட்டியிடும் முக்கியப்பக்க வினைகள் நீக்கல் வினைகளாகும் (Elimination Reactions). இதுபற்றி விரிவாக அடுத்த அத்தியாயத்தில் அறியலாம்.

முக்கிய வினைகள்

I. ஆக்சிஜன் கருக்கவர் விளைப்பொருள்கள் (Oxygen Nucleophiles)

1. ஆல்கைல் ஹேலைடுகளின் நீராற்பகுப்பு வினைகள் (Hydrolysis of Alkyl Halides)

பொதுவாக, ஆல்கைல் ஹேலைடுகளை ஹைடிராக்சைடு அயனி மூலம் ஆல்ககால்களாக நீராற் பகுக்கலாம்.

$$RX + O^{\ominus}H \longrightarrow R\text{-}OH + X^{\ominus}$$

அல்லிலிக், பென்சைலிக் போன்ற வினைத்திறன் மிகுந்த (r active) ஹேலைடுகளை வெறும் நீரால் மட்டுமே கூட ஆல்ககால்களாக மாற்ற இயலும்.

$$RX + H_2O \longrightarrow ROH_2^{\oplus} \xrightarrow{-H^{\oplus}} R\text{-}OH$$

பெரும்பாலும், ஆல்கைல் ஹேலைடுகள் அவற்றின் ஒத்திசைவான ஆல்ககால்களிலிருந்தே தயாரிக்கப்படுவதால், மேற்கண்ட நீராற்

பகுப்பு வினைகள் தொகுப்புமுறையில் ஆல்ககால்களைத் தயாரிக்க அவ்வளவு உகந்ததல்ல.

2. வில்லியம்சன் வினை (Williamson Reaction) **ஆல்காக்சைடுகளை வினைப்பொருளாகப் பயன்படுத்தி ஆல்கைல் ஹேலைடுகளிலிருந்து ஈதர்கள் தயாரித்தல் :**

1850-ல் வில்லியம்சன் என்பவரால் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட இவ்வினை,

$$R'X + {}^{\ominus}OR \longrightarrow R'\text{-}O\text{-}R$$

இன்றும்கூடச் சமச்சீரற்ற (unsymmetrical) ஈதர்களைத் தயாரிக்கப் பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. சமச்சீருள்ள (symmetrical) ஈதர்களையும் தயாரிக்கலாம். மூவிணைய ஹேலைடுகளைப் பயன்படுத்துவது அவ்வளவு உசிதமன்று ; ஏனெனில், பக்கவினையான நீக்கல் வினையின் போட்டி இவற்றில் மிகுதியாய் இருக்கும். ஈரிணைய ஹேலைடுகளும் குறைந்த பலனையே அளிக்கின்றன.

இவ் வினையின் ஒரு சிறு மாற்றமே நீரிய அல்லது ஆல்ககாலில் எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட காரங்களின் (ag. or alcoholic bases) முன்னிலையில், பீனுல்களை (phenols) மீதைல் அயோடைடு அல்லது இருமீதைல் சல்பேட் (dimethyl sulphate) போன்றவற்றைக் கொண்டு, ஆல்கைல் தொகுதி ஏற்றம் (alkylation) செய்வதாகும்.

$$C_6H_5-OH + \overset{\oplus}{Na}\overset{\ominus}{OH} \longrightarrow C_6H_5-\overset{\ominus}{O}\overset{\oplus}{Na} + H_2O$$

$$C_6H_5\overset{\ominus}{O} + CH_3-O-SO_2-OCH_3 \longrightarrow C_6H_5-O-CH_3 + \overset{\oplus}{Na}\overset{\ominus}{O_3}SOCH_3$$

இரு மீதைல் சல்பேட்டு

II. **நைட்ரஜன் கருக்கவர் வினைப்பொருள்கள்** (Nitrogen Nucleophiles)

1. அமோனியாவை வினைப்பொருளாகக் கொண்டு அமீன்கள் தயாரித்தல்.

அம்மோனியா ஒரு கவர் வினைப்பொருளாகச் செயல்படுவது அதனிடம் பிணைப்பேதிலும் ஈடுபடாத எலெக்ட்ரான் இணையொன்று உள்ளதாலேயாகும். ஓரிணைய ஹேலைடுகளுடன் அம்மோனியா வினையாற்றித்தரும் தொடக்க விளைவுப்பொருளானது உண்மையில் ஓரிணைய அமீன்களின் இணை அமிலமேயாகும் (Conjugate acid) :

அம்மோனியாவை மிகையாக (excess amonia) எடுத்துக் கொண்டாவது அல்லது வேறொரு காரத்தைப் பிறகு சேர்த்தாவது

$$H_3N: + R - X \longrightarrow H_3\overset{\oplus}{N} - R + X^{\ominus}$$

இணை அமிலம்

இவ் இணைஅமிலத்திலிருந்து' ஓரிணைய அமீனைத் தனித்தெடுக்கலாம்.

$$H_3\overset{\oplus}{N}—R + H_3N; \longleftarrow\!\!\!\longrightarrow R\text{-}\ddot{N}H_2 + \overset{\oplus}{N}H_4$$

ஓரிணைய அமீன்களில் உள்ள ஆல்கைல் தொகுதிகள் நைட்ரஜனை நோக்கி எலெக்ட்ரான்களை வழங்கும் தொகுதிகளாதலால் அம்மோனியாவைவிட ஓரிணைய அமீன்கள் சிறந்த கருக்கவர் வினைப்பொருளாகும். எனவே, இவ்வோரிணைய அமீன்கள் மேற்கொண்டு தாங்கி மூலக்கூறான ஆல்கைல் ஹேலைடுடன் எளிதாகவும் வேகமாகவும் வினையாற்றி ஈரிணைய அமீன்களைத் தரும்.

$$R\ddot{N}H_2 + R - X \longrightarrow R_2\overset{\oplus}{N}H_2 + X^{\ominus}$$

$$H_3N: + R_2\overset{\oplus}{N}H_2 \longrightarrow R_2\ddot{N}H + \overset{\oplus}{N}H_4$$

இதைப்போலவே, ஆல்கைலேற்றம் தொடர்ந்து நான்கிணைய அம்மோனியம் அயனி (4° ammonium) நிலையை அடையும்வரை நிகழுமாதலால் வினைமுடிவில் கிடைக்கும் விளைவுப் பொருள்கள் ஒரு கலவையாகவே இருக்கும்.

$$R_2\ddot{N}H + R - X \longrightarrow R_3\overset{\oplus}{N}H + X^{\ominus}$$

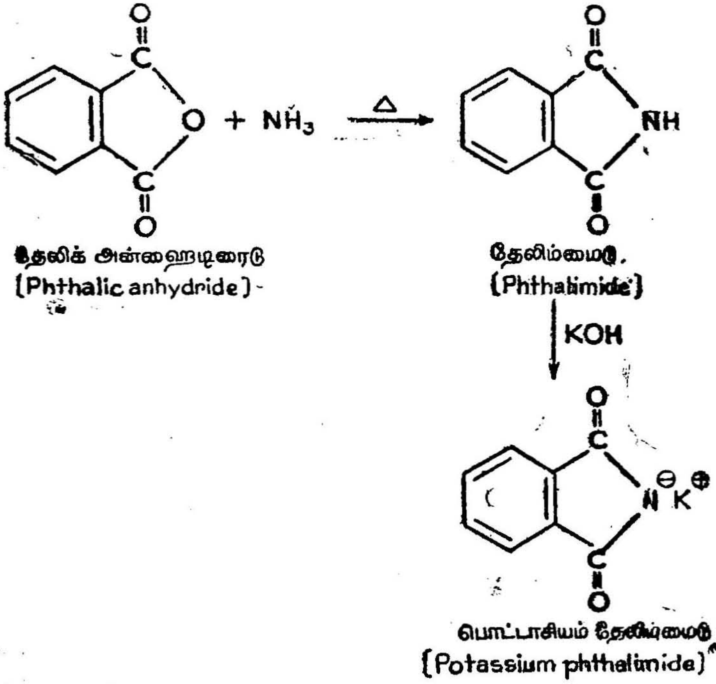
$$R_3\overset{\oplus}{N}H + :NH_3 \longrightarrow R_3\ddot{N} + \overset{\oplus}{N}H_4$$

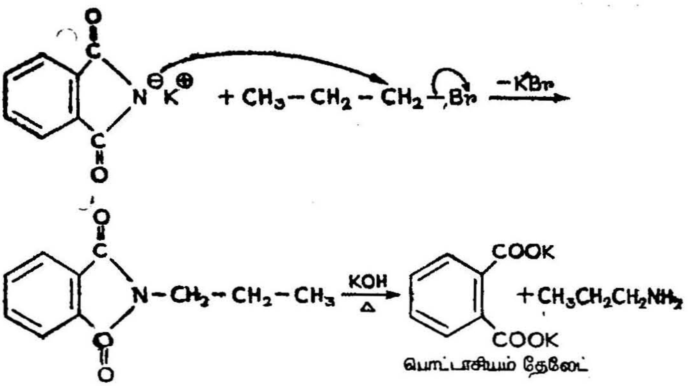
$$R_3\ddot{N} + R - X \longrightarrow R_4\overset{\oplus}{N} + X^{\ominus}$$

இம் முறையில் அம்மோனியாவை அதிமிகையான அளவில் பயன்படுத்தி ஓரிணைய அமீன்களைப் பெற இயலுமெனினும், கட்டுப்படுத்த இயலாமை காரணமாக விளைவுப் பொருள்கள் கலவையாகவே கிட்டுமாதலால், இவ் வினைகள் ஆய்வுக்கூட நிலையில் செய்முறைக்கு உகந்தவை அல்ல.

கேப்ரீயல் முறையில் அமீன்கள் தயாரித்தல் (Gabriel Synthesis of Amines)

இது ஓரிணைய அமீன்களை, ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய அமீன்களின் கலப்படமில்லாமல், தயாரிக்கச் சிறந்ததொரு முறையாகும். தேலிம்மைடிலுள்ள (Thalimide) நைட்ரஜனோடு இணைந்திருக்கும்





ஹைட்ரஜன் போதுமான அளவு அமிலத்தன்மை கொண்டது; எனவே, KOH போன்ற காரத்தின் மூலம் அதன் ஒத்திசைவான

பொட்டாசியம் உப்பைப்பெறலாம். இவ் வுப்பிலுள்ள தேலிம்மைடு எதிர்மின் அயனி ஒரு சிறந்த கருக்கவர் வினைப்பொருளாதலால் இதைப்பயன்படுத்திக் கீழ்க்காணுமாறு ஆல்கைல் ஹேலைடுகளி லிருந்து ஓரிணைய அமீன்களைப் பெறலாம்.

2. நைட்ரேட் ($NO_2^{\oplus}$) அயனி மூலம் நைட்ரோ சேர்மங்கள் தயாரித்தல்

$$RX + NO_2^{\oplus} \longrightarrow RNO_2$$

சோடியம் நைட்ரேட்டைப் (Sodium Nitrite) பயன்படுத்தி ஓரிணைய அல்லது ஈரிணைய ஆல்கைல் புரோமைடு அல்லது அயோடைடுகளிலிருந்து ஆல்கைல் நைட்ரோ சேர்மங்களைத் தயாரிக்கலாம். வெள்ளி நைட்ரேட்டையும் (Silver nitrite) வினைப் பொருளாக உபயோகிக்கலாம். ஆனால், இது ஓரிணைய புரோமைடு அல்லது அயோடைடுடன் மட்டுமே வினையாற்றி நைட்ரோ சேர்மங்களைத் தரும்.

3. ஏசைடு அயனியை (azide ion) வினைப்பொருளாகப் பயன்படுத்தி ஆல்கைல் ஏசைடுகளைத் (alkyl azides) தயாரித்தல்

ஏசைடு அயனி வன்மை மிக்க சிறந்ததோர் கருக்கவர் வினைப் பொருளாகும். ஆல்கைல் ஹேலைடுகளுடன் எளிதில் பதிலீடு வினை புரிந்து ஆல்கைல் ஏசைடுகளைத் தருகிறது :

$$RX + N_3^{\ominus} \longrightarrow RN_3$$

தகுந்த உலோக வினைவேகமாற்றி (metal catalyst) ஒன்றையும் ஹைடிரஜனையும் கொண்டு ஆல்கைல் ஏசைடுகளை அடுத்து ஓரிணைய அமீன்களாக எளிதில் மாற்றலாம்.

III. ஹேலஜன் கருக்கவர் வினைப்பொருள் (Halogen Nucleophiles)

1. ஹேலைடு பரிமாற்றம் (Halide Exchange)

ஃபிங்கில்ஸ்டைன் வினை (The Finkelstein Reaction) :

$$RX + X'^{\ominus} \rightleftharpoons RX' + X^{\ominus}$$

மேலே காட்டியவாறு ஹேலைடு பரிமாற்ற வினை ஒருசமநிலை சார்ந்த (equilibrium) வினையாகும். இருப்பினும், பல தருணங்களில் வேண்டிய திசையில் இவ்வினையை வெற்றிகரமாக நிகழ்த்த இயலும். அயோடைடுகள், ஃபுளோரைடுகள் ஆகிய இரண்டையும் தயா ரிக்கவே இம்முறை பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. அசெட் டோன் ஊடகமாகப் பயன்படுத்திக் குளோரைடுகள், புரோமைடு கள் ஆகியவற்றிலிருந்து அயோடைடுகளை வெற்றிகரமாகத் தயாரிக்

கலாம். ஏனெனில், அசெட்டோனில் சோடியம் குளோரைடு, புரோமைடு இவை கரைவதில்லை ; ஆனால், சோடியம் அயோடைடு நன்றாகக் கரையும் தன்மை கொண்டது.

$$R - Br + NaI \xrightarrow[\text{ஊடகம்}]{\text{அசெட்டோன்}} R - I + Na\,Br \downarrow \;(\text{வீழ்ப்படிவு})$$

மேற்கண்டவாறு ஓர் ஆல்கைல் குளோரைடு அல்லது புரோமைடைச் சோடியம் அயோடைடின் ஓர் அசெட்டோன் கரைசலோடு சேர்த்தால், வினைச் சமநிலை, சோடியம் குளோரைடு அல்லது புரோமைடு வினை ஊடகத்திலிருந்து வீழ்ப்படிவாக விலக்கப்படுவதால், ஆல்கைல் அயோடைடு உண்டாகும் திசையில் சாதகமாக மாற்றி அமைக்கப்படுகிறது.

இவ் வினை ஒரு ஹேலஜனை மற்றொரு ஹேலஜனால் பதிலீடு செய்வதற்கு மட்டுமன்றி, ரேடியோ கதிரியக்கம் கொண்ட அதே ஹேலஜனால் பதிலீடு செய்வதற்கும் பயன்படுகிறது. எடுத்துக் காட்டாக, ரேடியோ கதிரியக்கம் கொண்ட ஆல்கைல் அயோடைடை இம் முறையில் தயாரிக்கலாம்.

$$R - I + I^{*\ominus} \rightleftharpoons R - I^{*} + I^{\ominus}$$

இவ்விதம் பெறப்படும் ரேடியோ கதிரியக்கம் கொண்ட ஆல்கைல் ஹேலைடுகள், வினைகளின் இயங்கு முறைகளைக் கண்டறியும் ஆய்வுகளில் பெரிதும் பயன்படுகின்றன.

2. ஈதர் பிளப்பு (Cleavage of Ethers)

அடர் ஹைடிரோ அயோடிக்அமிலம் (Hydriodic acid) அல்லது அடர் ஹைடிரோ புரோமிக் அமிலம் (Hydrobromic acid) மூலம் ஈதர்ப் பிணைப்புகளைப் பிளக்கலாம்.

$$R{-}O{-}R' + HX \xrightarrow{\Delta} RX + R'OH$$
$$[\,X = Br \text{ (or) } I\,]$$

இவ் வினையின்போது, R (அல்லது R) தொகுதிகளின் வினைத்திறன் $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ என்ற வரிசை முறையில் இருக்கும்.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

$$\text{(i)}\;(CH_3)_3\,COCH_3 + HI \xrightarrow{25^\circ} (CH_3)_3\,C{-}I + CH_3OH$$

t-புயூடைல்-
மீதைல் ஈதர்
(t-Butyl methyl ether)

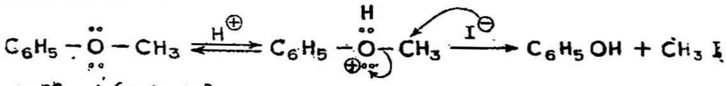
$$\text{(ii) } CH_3CH_2OCH_2CH_3 + 2HI \xrightarrow[\text{கொதித்தல்}]{\text{ஆவிமீள்}} 2CH_3CH_2I + H_2O$$

ஈரிதைல் ஈதர் (Diethyl ether) — [Refluxwith excess HI]

எடுத்துக்காட்டு (ii)ல் உள்ளதுபோன்று வினைப்பான்களான HI அல்லது HBr மிகை அளவில் (excess) இருப்பின் விளையும் ஆல்ககாலும் மேற்கொண்டு வினையாற்றி ஆல்கைல் ஹேலைடாக மாற்றமடையும்.

பென்சைல் மற்றும் அல்லைல் ஈதர்களை இம்முறையில் எளிதில் பகுக்கலாம். ஆனால், Ar-o பிணைப்பின் வினைத்திறன் மிகக்குறைவாதலால் ஆரைல்-ஆக்சிஜன் (Aryl oxygen) பிணைப்பைப் பிளப்பது சாதாரணமாக முடியாத ஒரு செயலாகும். இதன் விளைவாக, ஆல்கைல் ஆரைல் ஈதர்கள் (Alkyl aryl ethers) மேற்கண்ட வினைப் பான்களால் பீனால்களாகவும் (Phenols) ஆல்கைல் ஹேலைடுகளாகவும் பிளக்கப்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு:—

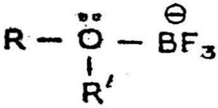


அனிசோல் (Anisole)

ஆனால், இரு ஆரைல் (diaryl) ஈதர்கள் மேற்கண்ட வினைச்சூழ்நிலைகளில் வினைபடுவதில்லை.

HI, HBr, தவிர, BF_3, $AlCl_3$ போன்ற லூவிஸ் அமிலங்களாலும் ஈதர்களைப் பிளக்கலாம். BF_3 போன்ற லூவிஸ் அமிலங்கள், கீழ்க்காட்டியவாறு, ஈதர்களுடன் அணைவுச் சேர்மங்களை (complexes) உண்டாக்கி OR தொகுதி எளிதில் பிரிந்து செல்ல வகை செய்கின்றன.

கரிமச் சேர்மங்களில் ஜெய்சில் முறைப்படி ஆல்காக்சில் தொகுதிகளை நிர்ணயிக்கும் (zeisel Estimation of Alkoxyl groups) அளவறிபகுப்பின் அடிப்படை, HI மூலம் பீனால்களின் மீதைல் அல்லது ஈதைல் ஈதர்களைப் பிளப்பதேயாகும்.



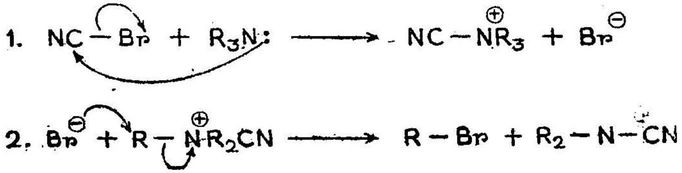
3. வான் புரவுன் (Von Braun) வினை:

இவ் வினையில், மூவிணைய அமீன்கள் சயனோஜன் புரோமைடால் (cyanogen bromide) கீழ்க்காணுமாறு பிளக்கப்படுகின்றன.

$$R_3N + Br\,CN \longrightarrow R_2-N-+CN + RBr$$

ஈரிணைய அமீன்களையும் இம் முறையில் பிளக்கலாமெனினும் விளைச்சல் பொதுவாகக் குறைவாக இருக்கும். ஆல்கலாய்டுகளில் (Alkaloids) உள்ளது போன்ற வளைய அமீன்களைப் (cyclic amines) பிளப்பதற்கு இவ்வினை, ஒரு நிலை இறக்கச்சாதனமாகப்(degradative tool) பெரிதும் பயன்படுகிறது. பொதுவாக, இவ் வினையின்போது பிளவுறும் R தொகுதியானது பென்சைல் அல்லது அல்லைல் போன்ற வினைத்திறன் மிக்க ஹேலைடுகளைத்தரும் தொகுதியாகவே இருக்கும்.

இருபடிகள் கொண்ட இவ்வினையின் இயங்கு முறை வருமாறு :



IV. கார்பன் கருக்கவர் வினைப்பொருள்கள் : கார்பன்-கார்பன் பிணைப்பு உருவாதல் (Carbon Nucleophiles-Formation of Carbon-Carbon Bonds)

1. சயனைடு அயனியைக் கருக்கவர் வினைப்பொருளாகப்பயன் படுத்தி நைட்ரைல்களைத் தயாரித்தல்

ஆல்கைல் ஹேலைடுகளுக்கும் சயனைடு அயனிக்கும் இடையே நிகழும் வினையானது ஆல்கைல் நைட்ரைல்களைத் (alkyl nitrailes) தயாரிக்கச் சிறந்ததொரு முறையாகும் :

$$RX + \overset{\ominus}{CN} \longrightarrow R-CN$$

இம் முறையில் ஓரிணைய ஹேலைடுகள் நல்ல பலன்களைத் தருகின்றன ; ஈரிணைய ஹேலைடுகள் அவ்வளவு நல்ல பலன்களைத் தருவதில்லை. மூவிணைய ஹேலைடுகள் பொதுவாக இவ் வழியில் செயல்படுவதில்லை. ஏனெனில், பதிலீட்டு வினையைவிட நீக்கல் வினையே இங்கு முக்கியத்துவம் பெறுகிறது. கரிமச்சேர்மங்களைத் தொகுப்பு முறையில் தயாரிப்பதில் இவ் வினை ஒரு முக்கிய இடம் வகிக்கிறது ; கார்பன் சங்கிலிகளின் நீளத்தை ஒரு கார்பன் அதிகமாக்கச் சிறந்த முறை என்பதுடன், விளையும் நைட்ரைல்களைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களாகவும், ஓரிணைய அமீன்களாகவும், எளிதில் மாற்றலாம்.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

(i) $$CH_3CH_2CH_2CH_2{-}CN + 2H_2O \xrightarrow{HCL} CH_3CH_2CH_2CH_2COOH + NH_4Cl$$

h-வேலரிக் அமிலம்
[n-valeric acid]

(ii) $$C_6H_5CH_2 - CN \xrightarrow[Ether]{LiAlH_4} C_6H_5CH_2CH_2NH_2$$

β-பீனைல் ஈதைல் அமீன்
[β-Phenyl ethyl amine]

2. அசெட்டிலைடுகள் கருக்கவர் வினைப்பொருள்களாகப் பயன் படுத்தப்படும் வினைகள் (Acetylides as Nucleophiles)

அசிட்டிலீன்களிலும் மற்றும் ஒற்றைப் பதிலீடுடைய அசிட்டிலீன்களிலும் (Acetylenes and monosubstituted acetylenes) உள்ள ஹைட்ரஜனானது போதுமான அளவு அமிலத்தன்மை வாய்ந்த தாகையால், சோடாமைடு (Sodamide) போன்ற வன்மை மிக்க காரங்களின் உதவியால், உலோக அசெட்டிலைடுகளாக (Metal acetylides) இவற்றை மாற்றமுடியும்.

$$R - C \equiv CH + NaNH_2 \longrightarrow R - C \equiv \overset{\ominus}{C}\overset{\oplus}{Na} + NH_3$$

ஒரு சோடியம்
அசிட்டிலைடு

இவ்விதம் பெறப்படும் உலோக அசெட்டிலைடுகளின் எதிர்மின் அயனிகள் சிறந்த கருக்கவர் வினைப்பொருள்களாகும். இவற்றைப் பயன்படுத்திக் கார்பன் சங்கிலிகளில் ஒரே நேரத்தில் இரண்டு

எடுத்துக்காட்டுகள்:—

i) $$HC \equiv \overset{\ominus}{C}\,\overset{\oplus}{Na} + CH_3 - CH_2 - Br \longrightarrow CH_3CH_2 - C \equiv CH + NaBr$$

1– ப்யூட்டைன்
[1 – Butyne]

அல்லது மேற்பட்ட கார்பன்களை அதிகரிக்க இயலும். அன்றியும், அசிட்டிலீன் மூலக்கூறின் இரு முனைகளையுமே இச் செயல் நோக்கத்திற்காகப் பயன்படுத்த இயலும்.

$$\text{(ii)}\quad CH_3-CH_2-C\equiv CH \xrightarrow{NaHN_2} CH_3-CH_2-\overset{\ominus}{C}\equiv \overset{\oplus}{C}Na$$

$$\big\downarrow (CH_3)_2\,CHI$$

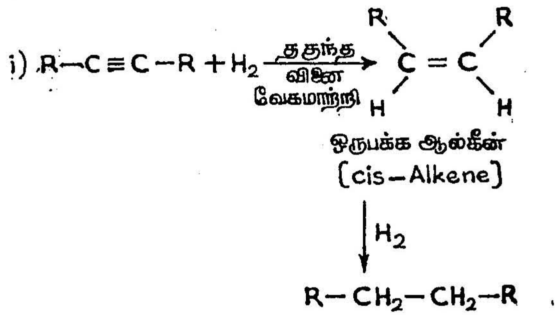
$$CH_3-CH_2-C\equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle H}{C}}-CH_3$$

2 மீதைல்-3-ஹெக்சைன்
[2-Methyl-3 hexyne]

ஓரிணைய ஹேலைடுகளும் சல்பனேட்டுகளும் (Sulphonates) இவ் வினைகளுக்குச் சிறந்த தாங்கிகளாகும். கொள்ளிடத் தடுப்பு (Steric hindrance) அவ்வளவாக இல்லையென்றால் ஈரிணைய ஆல்கைல் புரோமைடுகளையும் அயோடைடுகளையும்கூடப் பயன்படுத்தலாம்.

கரிமச்சேர்மங்களைத் தொகுமுறையில் தயாரிக்கையில் ஆல்கைல் அசிட்டிலீன்கள் (alkyl acetylenes) மற்றப்பயன்மேம்பட்ட வினைபுரி தொகுப்புகளையுடைய சேர்மங்களாக மாற்றப்படுவதற்கு மிகஉகந்த இடைநிலைப் பொருள்களாகும். பின்வரும் எடுத்துக்காட்டுகள் இதை விளக்குவனவாகும்.

<u>எடுத்துக்காட்டுகள் : —</u>



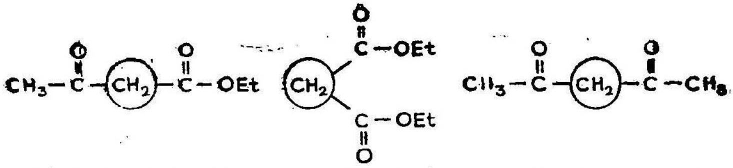
$$\text{(ii)}\quad R-C\equiv CH + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

கீட்டோன்
(ketone)

$$R-C\equiv CR' + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} RCH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R' + R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CHR'$$

3. வினைத்திறன் மிகுந்த வீரிய மெத்லீன் சேர்மங்களின் ஆல்கைலேற்றம் வினைகள் (Alkylation of Active Methylene Compounds)

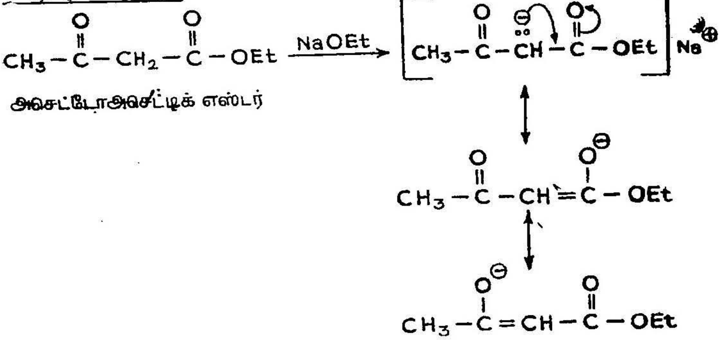
கீழ்க்காணும் சேர்மங்களில் உள்ளதுபோன்ற,



அசிட்டோஅசெட்டிக் எஸ்டர் [Acetoacetic ester] மெலானிக் எஸ்டர் [Malonic ester] அசெட்டைல் அசெட்டோன் [Acetyl acetone]

வட்டமிட்டுக் காட்டப்பட்ட, மெத்லீன் தொகுதிகளை வினைத் திறன் மிகுந்த மெத்லீன்கள் (active methylenes) என வழங்குவர். ஏனெனில், இவற்றின் இரண்டு பக்கங்களிலும் இரு வன்மைமிக்க எலெக்ட்ரான் ஈர்க்கும் தொகுதிகள் உள்ளதால் இம்மெத்லீன்களி லுள்ள இரு ஹைடிரஜன்களும் அமிலத்தன்மை ஏற்றமடைந்தவை யாகும். தக்க காரங்களைக்கொண்டு இவற்றைப் புரோட்டான் களாக வெளியேற்றுதல் எளிது.

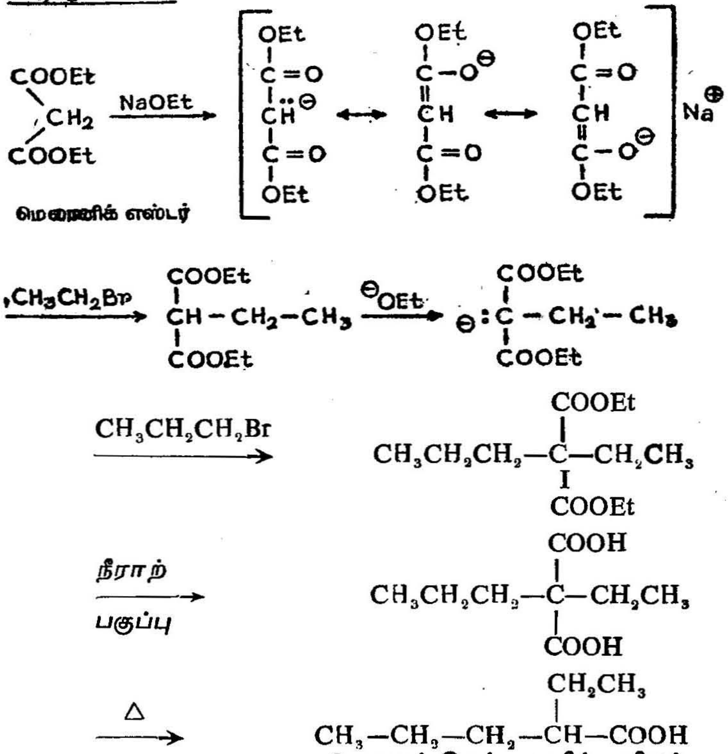
எடுத்துக்காட்டு:—



மேற் கண்டவாறு, இவ்விதம் பெறப்படும் கார்பேன் அயனிகள் (carbananion) உடலிசைவு விளைவால் உறுதிநிலைப்பாடு அடைவ தாலேயே, கார்பேன் அயனி உருவாதல் நிகழ்வதற்கான இயக்கும் சக்தி (driving force) கிடைக்கிறது. உடனிசைவால் திண்மையுறும் இவ்வகைக் கார்பேன் அயனிகள் மிகச்சிறந்த கருக்கவர் வினைப் பான்களாகும். ஆல்கைல் ஹேலைடுகளைப் பயன் படுத்தி எளிதில் ஆல்கைலேற்றம் (alkylation) செய்யலாம்; அவசியமாயின்

இரண்டு ஹைட்ரஜன்களையுமே ஆல்கைல் தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்ய இயலும்.

எடுத்துக்காட்டு:—



2-ஈதைல் பென்டனொயிக் அமிலம்

[2-Ethyl pentanoic acid]

மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டு 'மெலானிக் எஸ்டர் மூலம் தொகுத்தல்' (Malonic Ester Synthesis) முறையை விளக்குவதாகும். இது போன்றே, 'அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்டர் மூலம் தொகுத்தல்' (Acetoacetic ester synthesis). 'சயனோ அசெட்டிக் எஸ்டர் மூலம் தொகுத்தல்' (Cyanoacetic ester synthesis) ஆகிய முக்கியத் தொகுப்புமுறை வினைகளிலும் இச் சேர்மங்களிலிருந்து கிடைக்கும் கார்பேன் அயனிகளைத் தக்கவாறு ஆல்கைலேற்றம் செய்து இறுதியில் நீராற் பகுத்துக் கார்பன் சங்கிலிகள் பெருக்கப் பட்ட கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் மற்றும் கீட்டோன்கள் பெறப் படுகின்றன.

4. கரிம உலோகச் சேர்மங்கள் (Organometallic compounds)

ஆல்கைல் லித்தியம் (Alkyl Lithium), ஆல்கைல் மெக்னீசியம் ஹேலைடு (Alkyl magnesium halide) போன்ற கரிம உலோகச்சேர்மங்கள், மேலே காட்டியவாறு, மின் முனைவு மிகுந்த ஒரு கார்பன் உலோகப் பிணைப்பைக் Carbon-metal bond) கொண்டிருப்பதால், சிறந்த கார்பேன் அயனி வழங்கிகளாகச் செயல்படுகின்றன.

இக் கரிம உலோகச் சேர்மங்கள் (organometallics) குறிப்பாகக் கிரிக்னார்டு வினைப்பான்கள் (Grignard Reagents), கரிமச் சேர்மங்களைத் தொகுப்பு முறையில் தயாரிக்கையில் பயன்மிக்கவையாகும்.

சோடியம் போன்ற ஓர் உலோகத்தின் முன்னிலையில், ஆல்கைல் அல்லது ஆரைல் ஹேலைடுகளின் இரு மூலக்கூறுகளை இணையவைத்து (coupling) உயர்படியான ஆல்கேன்களையும் (alkanes), ஆரீன்களையும் (arenes) தயாரிக்கப் பயன்படும் வுர்ட்ஸ் வினையையும் (wurtz reaction) இவ்வகை வினைகளில் ஒன்றாகக் கருதலாம்

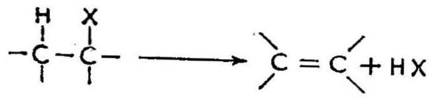
எடுத்துக்காட்டு :

$$CH_3CH_2CN_2I \xrightarrow{Na} CH_3CH_2\overset{\ominus}{C}H_2\ \overset{\oplus}{N}a \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2I} CH_3CH_2CH_2{-}CH_2CH_2CH_3$$

n-ஹெக்சேன்

4. நீக்கல் வினைகள்
(Elimination Reactions)

நீக்கல் வினைகளில் கீழே சித்திரித்தவாறு ஒரு மூலக்கூறின் அடுத்தடுத்த கார்பன்களில் உள்ள இரண்டு அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் நீக்கப்படுகின்றன. இதன் விளைவாக, ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பு அல்லது முப்பிணைப்பு (triple bond) அம்மூலக்கூறில் ஏற்படுத்தப்படுவதுடன், H_2O அல்லது HX போன்ற சிறியதொரு மூலக்கூறும் இழக்கப்படுகிறது :



$$\left[X = Cl, Br, I, -O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3, -\overset{\oplus}{N}R_3, -\overset{\oplus}{O}H_2 \text{ etc} \right]$$

எடுத்துக்காட்டுகள்:

1. **ஆல்ககால்களின் நீர்நீக்கம்** (Dehydration of Alkyl Alcohols)

$$R-CH_2CH_2OH \xrightarrow[\Delta]{H^{\oplus}} R-CH=CH_2+H_2O$$

2. **ஆல்கைல் ஹேலைடுகளின் ஹைடிரோஹேலஜன் நீக்கம்** (Dehydo-halogenation of Halides)

$$RCH_2CH_2X \longrightarrow R-CH=CH_2+X^{\ominus}H_2O$$

3. **நான்கிணைய அம்மோனியம் ஹைடிராக்சைடுகளின் சிதைவு :** (Decomposition of quaternary Ammonium Hydroxides)

$$RCH_2CH_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3 \xrightarrow{\overset{\ominus}{O}H} R-CH=CH_2+H_2O+N(CH_3)_3$$

இவ் வினைகளில் இழக்கப்படும் H_2O, HX போன்ற சிறுமூலக் கூறுகளின் இரண்டு பகுதிகளும் தாங்கி மூலக்கூறின் அடுத்தடுத்த

கார்பன்களிலிருந்து வருவதால், இவற்றை **1, 2 அல்லது β-நீக்கல் வினைகள்** (*1, 2* or β–Elimination Reactions) என வழங்குவர். மேலும், இழக்கப்படும் இந்த இரண்டு பகுதிகளில் ஒன்று S_N வினைகளில் உள்ளது போன்றே, ஹேலைடு $X^{\ominus}$) போன்றதோர் எதிர்மின் அயனியாகவோ NR_3 போன்ற மின் நடுநிலை உள்ளதொரு மூலக்கூறாகவோ இருக்கும்; மற்றொரு பகுதி பெரும்பாலான வினைகளில், மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளில் உள்ளது போன்று ஒரு புரோட்டானாக ($H^{\oplus}$) இருக்கும்.

β–நீக்கல் வினைகளைப்போலவே, α (*1, 1*) நீக்கல் வினைகளும், α (*1, 3*) நீக்கல் வினைகளும் உள. ஆனால், மிகப் பெரும்பாலான, பயனுள்ள நீக்கல் வினைகள் β–வகையையே சார்ந்தன. ஆகவே, நாம் இங்குக் காணப்போவது β-நீக்கல் வினைகளைப்பற்றி மட்டுமே.

நிறைவுற்ற கார்பனிடத்தே நிகழும் பதிலீட்டு வினைகளுக்கும் நீக்கல் வினைகளுக்கும் இடையே நெருங்கிய தொடர்பு உண்டு. நாம் ஏற்கெனவே அறிந்தவாறு (பக்கம் *116*) இவை இரண்டும் ஒன்றுக்கொன்று போட்டி வினைகளாகும். அதாவது, நிறைவுற்ற கார்பனிடத்தே கருக்கவர் பதிலீட்டு வினை நிகழ்த்தும் நோக்கத்துடன் ஈடுபடும்போது நீக்கல் வினை போட்டியிடும் பக்க வினையாக இருக்கும்; அதுபோலவே, நீக்கல் வினையை முக்கிய வினையாக நிகழ்த்தும்போது S_N வினை போட்டி வினையாக இருக்கும். இரண்டில் எது முக்கிய வினை, எது பக்க வினை என்பது வினை நிகழும் சூழ்நிலையைப் பொறுத்தது.

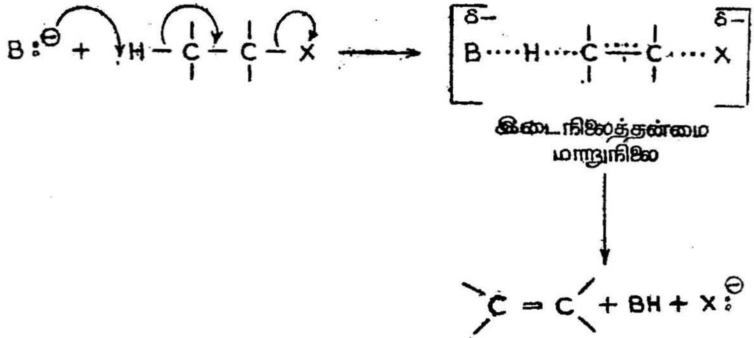
இயங்கு முறைகள்

S_N வினைகளில் உள்ளதைப்போலவே, நீக்கல் வினைகளுக்கும் E_1, E_2 என வழங்கப்படும் இரண்டு வழிமுறைகள் உள்ளன. S_N^1 வினையைப் போன்றே E_1 வழி முறையிலும் வினை வேகவீதம் தாங்கி மூலக்கூறின் அடர்வை மட்டுமே சார்ந்தது; S_N^2 வினையைப் போன்றே E_2 வழிமுறையிலும், வினைவேகவீதம் தாங்கி, தாக்கி ஆகிய இரண்டின் அடர்வையுமே சார்ந்தது.

1. E_2 வழிமுறை : 'இரு மூலக்கூறு' நீக்கல் வினைகள் (E_2 Mechanism: Bimolecular Eliminations)

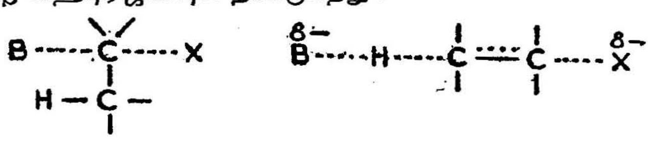
கீழ்க்காணுமாறு, E_2 (Blimination Bimolecular) வழிமுறையில் காரத்தன்மையுடைய வினைப்பொருளானது தாங்கி மூலக்கூறின்

β-கார்பனில் உள்ள ஒரு புரோட்டானைத் தாக்கி, தன்வசமாக்கிக் கொள்கிறது; அதே நேரத்தில் விலகும் தொகுதியானது எலெக்ட்ரான் இணை ஒன்றைத் தன்னுடன் எடுத்துக்கொண்டு α-கார்பனிலிருந்து விலகி, α-கார்பனுக்கும் β-கார்பனுக்கும் இடையே ஓர் இரட்டைப்பிணைப்பு ஏற்பட வகை செய்கிறது:



இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையில் தாக்கி மூலக்கூறு, தாங்கி மூலக்கூறு ஆகிய இரண்டுமே ஈடுபட்டிருப்பதால்தான் இது ஓர் 'இரு மூலக்கூறு' வினையாகிறது (Bimolecular reaction). மேலும், இரட்டைப்பிணைப்புப் பகுதி அளவே உருவாகி இடைநிலைத்தன்மை மாறு நிலைக்கு ஆல்கீன் தன்மையைக் (alkene character) கொடுத்திருக்கிறது.

ஆகவே, E_2 வழிமுறை வேகவியலாக 'இரண்டாவது வினை வகையைச் (second order) சேர்ந்ததாய் ஒரே படியில் நிகழும் ஒரு வழிமுறையாகும்; அதாவது E_2 வழிமுறையும் S_N^2 வழிமுறையும் ஒன்று போலவே உள்ளன. இயங்கு முறை ரீதியாக இவை இரண்டுக்குமிடையே உள்ள வேறுபாடு என்னவெனில் முன்னதில் கருக்கவர் கார வினைப்பொருள் வினைமையக் கார்பனையும், பின்னதில் β-ஹைடிரஜனையும் தாக்குகிறது:



S_N2 E_2

E_2 **வழிமுறைக்கான ஆதாரங்கள்** (Evidence for E_2 Mechanism):

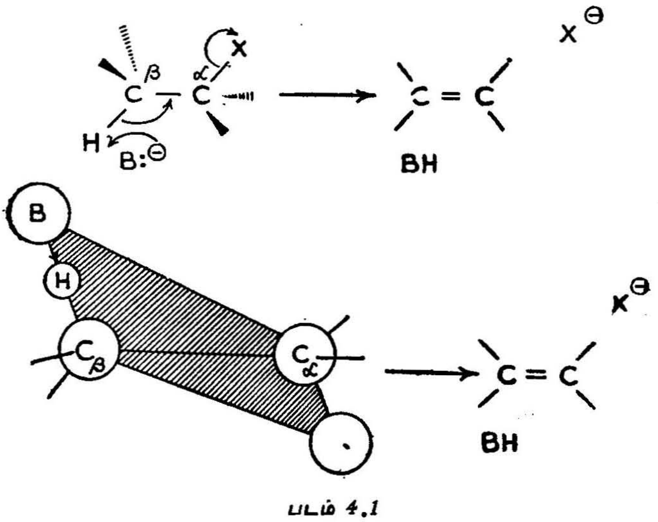
கீழ்க்காணும் ஆதாரங்கள் மேற்கண்ட E_2 வழிமுறை மிகப் பொருத்தமே என மெய்ப்பிக்கின்றன:

(அ) E_2 வினைகள் வேகவியலாக 'இரண்டாம் வகை' வினைகளாகும்.

(ஆ) E_2 வினைகளின் போது மூலக்கூறு அமைப்பு மாற்றங்கள் (Molecular rearrangements) நடைபெறுவதில்லை.

(இ) E_2 வினைகள் மிக அதிகமான டியூடீரியம் ஐசோடோப்பு விளைவைக் (Deutirium Isotope Effect) காட்டுகின்றன. சான்றாக, E_2 வினைச்சூழ் நிலையில், ஐசோபுரோமைல் புரோமைடின் ஹைடிரோபுரோமின் நீக்க (dehydrobromination) வினையானது, அதன் டியூடீரியம் ஏற்றப்பட்ட ஒப்புடைய பொருளான (deuterated analog), $(CD_3)_2CH\ Br$ வின் நீக்கல் வினையைவிட ஏழு மடங்கு அதிக வேகத்துடன் நிகழ்கிறது. இந்த அளவுள்ள முதல் நிலை ஹைடிரஜன் ஐசோடோப் விளைவானது (Primary hydrogen isotope effect) இவ் வினையின் வேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும்படியில், C-H பிணைப்பு உடைவதைத் தெளிவாக நமக்குக் காட்டுகிறது.

(ஈ) இவ் வழிமுறைக்கான சிறந்ததோர் ஆதாரம் இவ் வினைகளின் சேணிலைவேதியியல் (stereochemistry) அல்லது முப்பரிமாணப் போக்கே (Stereochemical coures) ஆகும். பல ஆய்வுகளிலிருந்து E வினைகள் தனிமுறைச் சார்புடைய முப்பரிமாணப் போக்குக் கொண்டவை (stereospecific) என்பது விளங்குகிறது. E_2 விளைவுப் பொருள்களை ஆராய்ந்தால் அவையெல்லாம் கீழ்க் காணுமாறு ஒன்றுக்கொன்று எதிர்ப் பக்கத்தில் (trans) உள்ள அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் விலக்கப்பட்டதாலேயே ஏற்படுகின்றன என்பது புலனாகிறது.

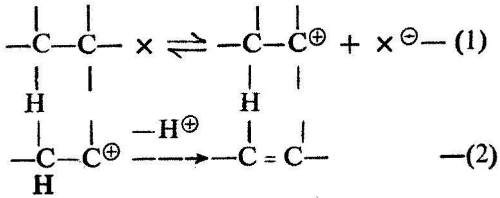


படம் 4.1

இவ் விதமானதொரு முப்பரிமாண வினைப் போக்கிற்குப் படம் **4.1**-ல் சித்திரித்துள்ளவாறு, E_2 இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையில் பங்கு பெறும் (i) கார வினைப்பானின் (basic reagent) தாக்கும் அணு, (ii) β-ஹைடிரஜன், (iii) α-கார்பன், (iv) β-கார்பன், (v) விலகும் தொகுதி ஆகிய ஐந்து அணுக்களும் ஒரு சமதளத்தில் அமைவது மட்டுமன்றி B-ஹைடிரஜன், விலகும் தொகுதி ஆகிய இரண்டும் எதிர்ப்புறங்களில் (Trans Orientation) அமைய வேண்டுமென வேதியியலார் கண்டறிந்திருக்கின்றனர். இத்தகையதொரு வடிவமைப்பை **எதிர்ச் சமதள** (Anticoplanar) **உருவமைப்பு** எனவழங்கலாம்.

2. E_1 வழிமுறை : ஒருமூலக்கூறு நீக்கல் வினைகள் (The E_1 Mechanism : Unimolecular Eliminations)

கீழே காணும் வண்ணம், இஃதொரு இருபடி வழிமுறையாகும். இவ் விரண்டு படிகளில் வினைவேகத்தை நிர்ணயிக்கும் மெதுவான படி, தாங்கி மூலக்கூறு கார்போனியம் அயனியாக அயனிபடும் முதற்படியாகும். இரண்டாவது படியில் இக் கார்போனியம் அயனி வேகமாக ஒரு B-ஹைடிரஜனை (புரோட்டானாக) கார வினைப்பொருளிடம் (அல்லது கரைப்பானிடம்) இழந்து விளைவுப் பொருளான ஆல்கீனைத் தருகிறது ;



E_1 வழி முறைக்கும், S_N^1 வழிமுறைக்கும் உள்ள ஒற்றுமை இவ் விரண்டையும் ஒப்புநோக்கின் புலப்படும். இவ்விரண்டிற்கும் வினை வேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் மெதுவான படி ஒன்றேயாகும். இவை வேறுபடுவது இரண்டாவது படியில் இடைநிலைக் கார்போனியம் அயனியானது அதன் எலெக்ட்ரான் பற்றுக் குறையை நிறைவு செய்துகொள்ளும் முறையில்தான் S_N வழி முறையில்...... S_N^1 வழிமுறையில் கார்போனியம் அயனியைக் கருக்கவர் வினைப் பொருள் (காரவினைப்பான் அல்லது கரைப்பான்) தாக்கிப் பதிலீட்டு விளைவுப் பொருள்களைக் கொடுக்கிறது. ஆனால் E_1 வழிமுறையில் இக் கார்போனியம் அயனியின் ஒரு β-ஹைடிரஜன் (புரோட்டானாக) கார வினைப்பொருளிடம் இழக்கப்பட்டு, நீக்கல் விளைவுப்

பொருளான ஆல்கீன் கிட்டுகிறது. S^1 வினைகளும் E_1 வினைகளும் ஒன்றுக்கொன்று போட்டி வினைகள் என்பது ஏன் என்று இப்பொழுது விளங்கும்.

E_1 வழிமுறை செயல்பட ஒரு வெளிக்கார வினைப்பொருளை (External basic reagent) சேர்க்கவேண்டிய அவசியமில்லை; கரைப்பான் மூலக்கூறுகளே போதுமானவை. அன்றியும் E_1 வழிமுறையில் இடைப்படும் கார்போனியம் அயனி சமதளத் தட்டையான வடிவமைப்புக் கொண்டதால், இவ் வழிமுறையின் முப்பரிமாணப்போக்கு, E_2 வழிமுறையில் உள்ளதைப் போன்று, தனிமுறைச் சார்புடையதாக இருக்க முடியாது (Non Stereospecific). இக் கணிப்புப் பொதுவாக உண்மையா என்பது பல ஆய்வுகள் வாயிலாக மெய்ப்பிக்கப்பட்டிருக்கிறது.

E_1 **வழி முறைக்கான ஆதாரங்கள்** (Evidence for E_1 Mechanism):

(அ) E_1 வினைகள் 'முதல் வினைவகை' வேகவியலைக் (First order kinetics) கொண்டனவாகும்.

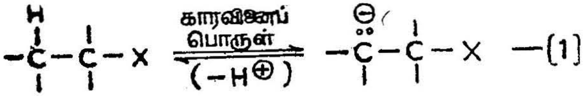
(ஆ) கட்டமைப்பு-வினைத்திறன் தொடர்பு (Structure-activity Relationship) S_1^N வினைகளுக்கும் E_1 வினைகளுக்கும் ஒன்றேயாகும். இது இவ் விரண்டு வழிமுறைகளின் வினைவேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் படிகளும் ஒன்றே எனக் காட்டுகிறது.

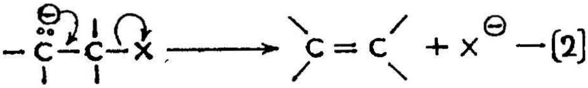
(இ) கார்போனியம் அயனிகள் வழியாகச் செயல்படும் வினைகளின் தனிச்சிறப்பான இயல்பான கட்டமைப்பு மாற்றங்கள் (rearrangements) E_1 வினைகளின்போது மிகச் சாதாரணமாக நிகழ்கின்றன.

3. E_1cB **வழிமுறை** (The E_1cB Mechanism):

E_1 வழிமுறையில் X தொகுதி முதலில் விலகிப் பிறகு H விலகுகிறது; E_2 வழிமுறையில் இரண்டும் ஒரே நேரத்தில் விலகுகின்றன. இவை தவிர மூன்றாவது ஒரு வழிவகையும் உள்ளது; அதாவது, H முதலில் விலகிப் பிறகு X விலகல், கார்பேன் அயனியை (carbanion) இடைநிலைப்பொருளாகக்கொண்ட, E_1cB வழிமுறை என வழங்கப்படும். இவ் வியங்கு முறையைப் பின்னுள்ளவாறு சித்திரிக்கலாம். வினைவேகத்தை நிர்ணயிக்கும் முதற்படியில் தாங்கி மூலக்கூறு, கார வினைப்பொருள் ஆகிய இரண்டும் ஈடுபட்டிருப்பதால் இது ஓர் 'இரண்டாம் வினை வகை' வேகவியலைக் (second order kinetics) காட்டும். E_1CB வழிமுறை E_1,E_2 ஆகிய வழிமுறைகளைப் போன்று

முற்றிலும் சரியென்று மெய்ப்பிக்கப்பட்டதோர் இயங்கு முறையன்று.

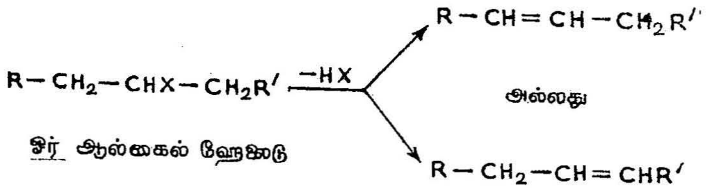


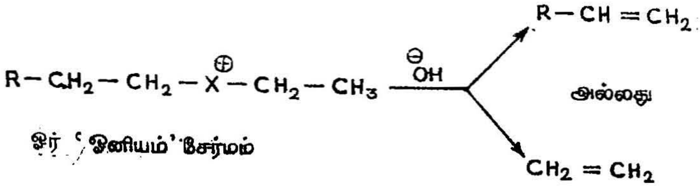


நீக்கல் வினைகளின்போது ஏற்படும் இரட்டைப்பிணைப்புகளின் நெறிப் படுத்தல்

(Orientation of the double bonds in elimination reactions)

நீக்கல் வினைகளைப்பற்றிப் பயிலும்போது கீழ்க்காணும் ஒரு முக்கிய வினா எழுகிறது. அதாவது, நீக்கல் வினையின்போது ஒரு தாங்கி மூலக்கூறிலிருந்து ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட ஒலிஃபீன்கள் (Oleffines) கிடைக்க வாய்ப்பிருந்தால், இவை அனைத்தும் விளைவுப் பொருளாகக் கிட்டுமா ஏதாவதொரு குறிப்பிட்ட கட்டமைப்புடைய ஒலிஃபீன் மட்டும் கிட்டுமா என்பதே. எடுத்துக் காட்டாக,



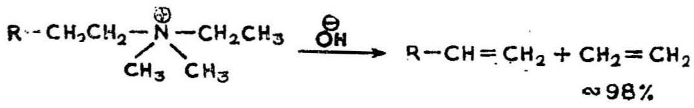


கீழ்க்காணும் இரண்டு விதிமுறைகளின் அடிப்படையில் இவ் வினாவிற்கான விடையைப் பெறலாம்.

ஹாஃப்மன்-சேட்ஜெஃப் விதிமுறைகள் (Hof Mann-Saytzeff Rules)

இவ் விரண்டு விதிமுறைகளும் ஒரு நூற்றாண்டுக்கு முன்பே அனுபவ வாயிலாகக் கண்டறியப்பட்டனவாகும். கீழுள்ள

நான்கிணைய அம்மோனியம் ஹைடிராக்சைடுகளின் சிதைவால் மிக அபரிமிதமாகக் கிடைக்கும் ஒலிஃபீன் எதிலீனாக (ethylene) இருப்பதை ஹாஃப்மன் (Hofmam) கண்டார்.



{R = Me, Et, i – Pr, etc.}

இவ்வகை ஆய்வுகள் பலவற்றின் அடிப்படையில் கீழ்க்காணும் **ஹாஃப்மன் விதிமுறை** (Hoffmann Rule) வகுக்கப்பட்டது.

'நான்கிணைய அம்மோனியம் ஹைடிராக்சைட் (4° ammonium hydroxide) போன்ற தாங்கி மூலக்கூறுகளின் சிதைவினால் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட ஒலிஃபீன்கள் கிடைக்க வாய்ப்பிருந்தால், இவற்றில் மிகக்குறைவாகப் பதிலீடு செய்யப்பட்ட ஒலிஃபீன்கள் எதுவோ, அதுவே முக்கிய (major) விளைவுப் பொருளாக இருக்கும்.'

இதற்குமாறாகச் சில ஆண்டுகளுக்குப்பிறகு சேட்ஜெஃப் (Saytzeeff) என்பவர் 'ஆல்கைல் ஹேலைடுகள் போன்ற தாங்கி மூலக்கூறுகளைக் காரவினைப் பொருள்களுடன் வினைப்படுவதால் ஒன்றுக்கு மேற்பட் ஒலிஃபீன்கள் கிடைக்க வாய்ப்பிருந்தால் இவற்றில், மிக அதிகமாகப் பதிலீடு செய்யப்பட்ட ஒலிபீஃன் எதுவோ அதுவே முக்கிய விளைவுப் பொருளாக இருக்கும் என்று கண்டறிந்தார். இதையே **சேட்ஃஜெப் விதிமுறை** (Saytzeft Rule) என்கிறோம்.

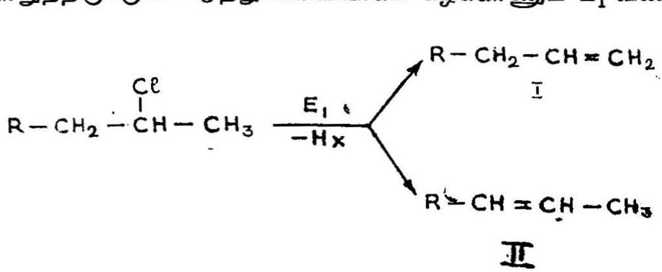
பல ஆய்வுகளின் வாயிலாக, ஹாஃப்மன் விதிமுறை நேர்மின் சுமையுடைய விலகும் தொகுதி கொண்ட ஓனியம் வகைத் தாங்கி மூலக்கூறுகள் அனைத்திற்கும் சேட்ஜெஃப் விதிமுறை மின் நடுநிலையுள்ள விலகும் தொகுதிகளையுடைய தாங்கி மூலக்கூறுகளுக்கும் மற்றும் பொதுவாக அனைத்து E_1 வினைகளுக்கும் பொருந்தும் எனக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது. அட்டவணை 4.1 இதை மேலும் விளக்குவதாகும்.

அட்டவணை 4·1

தாங்கி (Substrate)	வழிமுறை (mechanism)	விதிமுறை (Rule)
(i) 'ஓனியம்' சேர்மங்கள் $\oplus$ $\oplus$ (NR_3, SR_2 etc).	E_2	ஹாஃப்மன்
(ii) ஈரிணைய & மூவிணைய ஆல்கைல் ஹேலைடுகள் மற்றும் சல்பனேட் எஸ்டர்கள்(sulpponate esters)	E_2	சேட்ஜெஃப்
(iii) அனைத்து வகைச் சேர்மங்களும் (ஆல்ககால்களின் நீர் நீக்கம் உட்பட)	E_1	சேட்ஜெஃப்

ஹாஃப்மன், சேட்ஜெஃப் விதிமுறைகளின் விளக்கம் (Rationalisation of Hofmann and Saytseft Rules)

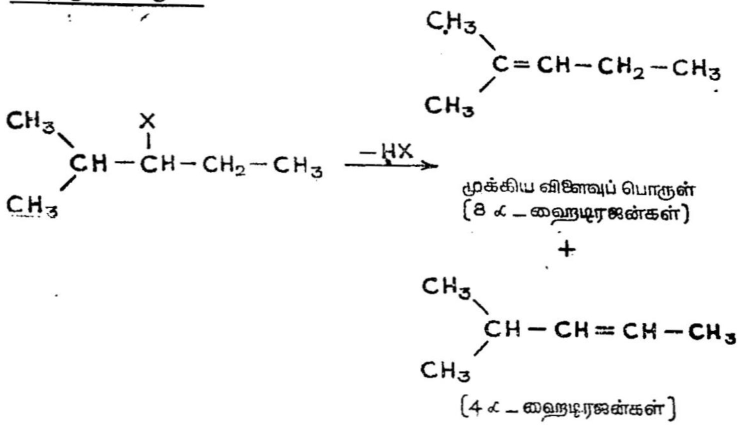
(அ) சேட்ஜெஃப் விதிமுறை : சேட்ஜெஃப் விதிமுறையைக் 'குறை இணைப்பு' விளைவு (Hyperconjugation effect) மூலம் பகுத்தறியலாம். E_1- வழிமுறையில் விலகும் தொகுதி ஏற்கெனவே இழக்கப்பட்ட நிலையில், ஏற்படப் போகும் இரட்டைப்பிணைப்பு, எத்திசையில் அமையும் என்பது முழுக்க முழுக்க விளையும் ஒலிஃபீன்களின் ஒப்புமானத் திண்மையை (relative stability) மட்டுமே பொறுத்திருக்கும். எடுத்துக்காட்டாகக் கீழ்க்காணும் E_1 வினையில்



கிட்டக்கூடிய இரண்டு ஆல்கீன்களில் குறைவாகப் பதிலீடு செய்யப்பட்ட ஆல்கீன் Iஐவிட, அதிகமாகப் பதிலீடு செய்யப்பட்ட ஆல்கீன்

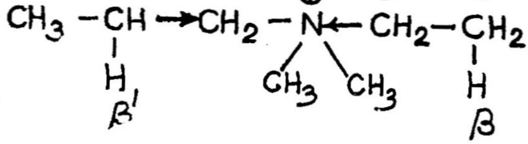
II தான் முக்கிய விளைவுப்பொருளாக இருக்கும். ஏனெனில், ஆல்கீன் Iஐக்காட்டிலும், ஆல்கீன் II தான் குறை இணைப்பு விளைவு மூலம் அதிகமாகத் திண்மைப்படுத்தப்படுகிறது. பொதுவாக எந்த விளைவுப் பொருளில் (ஆல்கீன் α-ஹைடிரஜனின் எண்ணிக்கை அதிகமாக உள்ளதோ அதுவே முக்கிய விளைவுப் பொருளாக இருக்கும்.

எடுத்துக்காட்டு :—



(ஆ) ஹாஃப்மன் விதிமுறை

இவ் விதிமுறையில், எத் திசையில் நீக்கல் நடக்கும் என்பதைக் கட்டுப்படுத்தும் மின் முனைவு விளைவு (polar effect), ஆல்கைல் தொகுதிகளின் எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவு (inductive effect) ஆகும். எடுத்துக்காட்டாகக் கீழ்க்காணும், 'ஓனியம்' சேர்மத்தை உற்றுநோக்குவோம்.



இதன் சிதைவால் இரண்டு ஒலிஃபீன்கள் விளைய வாய்ப்புள் ளது. இச் சேர்மத்திலுள்ள நேர்மின் சுமை ஏந்திய நைட்ரஜனது, மேலே காட்டியவாறு, அதற்கு அண்டையில் உள்ள α-கார்பன் களின் மீதும் மற்றும் β-கார்பன்கள் மீதும், மின் முனைவு தூண்டல் விளைவாக, நேர்மின்னேற்றத்தைத் தூண்டும். இதனால் இக் கார் பன்களோடு பிணைபட்டுள்ள ஹைடிரஜன்களின் பிணைப்பு வலிமை

தளர்த்தப்பட்டு அவற்றின் அமிலத்தன்மை (acidity) அதிகரிக்கும்; நீக்கல் வினைக்கு அவசியமான β-ஹைடிரஜன்களின் அமிலத் தன்மையையும் இது அதிகரிக்கும். ஆனால், இவ்விதம் ஒரு β-கார்பனில் தூண்டப்பட்ட மின்னேற்றமானது, அதோடு இணைபட்டிருக்கும் மீதைல் போன்றதொரு தொகுதியின் எலெக்ட்ரான் உந்தும் தன்மையால் பகுதி அளவாவது நடு நிலை ஆக்கப்படுமானால் அந்த அளவுக்கு ஓனியம் அணுவினால் இக் கார்பனில் தூண்டப்பட்ட நேர்மின்னேற்றம் குறைவதோடு β-ஹைடிரஜனில் தூண்டப்பட்ட அமிலத்தன்மையும் குறையும். இந்த அடிப்படையில் மேற்கண்ட ஓனியம் சேர்மத்தின் β′-ஹைடிரஜன், β-ஹைடிரஜனை விட அமிலத்தன்மை குறைந்ததாக இருக்கும். ஆகவே, காரவினைப் பொருள் ஒப்பு நோக்காக அதிக அமிலத்தன்மையுள்ள β-ஹைடிரஜனைக் கவர்ந்து, குறைந்த பதிலீடு கொண்ட ஒலிஃபீனைக்கொடுக்கும்.

பதிலீட்டு வினைகளுக்கும் நீக்கல் வினைகளுக்குமிடையே நிகழும் போட்டி (Competition between Substitution and Elimination Reactions)

ஆல்கைல் ஹேலைடு அல்லது 'ஓனியம்' சேர்மம் போன்ற ஒரு தாங்கி மூலக்கூற்றையும், ஒரு கருக்கவர் வினைப்பொருளையும் வினையாற்ற வைத்தால், பொதுவாகக்கீழ்க்காணும் நான்கு வினைகளும் நிகழ வாய்ப்புண்டு. வினைச்சூழ்நிலையையும் தாங்கி மூலக்கூறின் கட்டமைப்பையும் தக்க வண்ணம் மாற்றி அமைப்பதன் மூலம், 'இருமூலக்கூறு' (Bimolecular), 'ஒரு மூலக்கூறு' (Unimolecular) ஆகிய இரண்டு பாதைகளில் ஏதாவதொன்றை முக்கிய வழிமுறையாகச் செயல்படுமாறு பொதுவாகச் செய்ய இயலும். ஆனால், எல்லாச் சூழ்நிலைகளிலும், நாம் முன்பே கண்டது போன்று, பதிலீட்டு வினைக்கும் நீக்கல் வினைக்கும் இடையில் போட்டி எப்பொழுதும் இருக்கும். இவ்வகையில் கீழ்க்காணும் நான்கு குணகங்களும் முக்கியமானவைகளாகும்.

(அ) வினைப்பானின் காரத்தன்மையும் அடர்வும் (Basicity and concentration of the reagent)

(ஆ) வினை ஊடகத்தின் மின் முனைவுத்தன்மை (Polarity of the reaction medium)

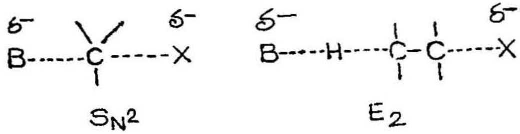
(இ) வினை வெப்ப நிலை (Temperature)

(ஈ) கட்டமைப்பு விளைவுகள் (Structural effects)

அ. வினைப்பானின் காரத்தன்மையும் அடர்வும்: காரத்தன்மை மிக்க வினைப்பானைச் செறிவு அதிகமான நிலையில் பயன்படுத்தினால்

பதிலீட்டு வினை நிகழ்வதை மட்டுப்படுத்தி, நீக்கல் வினையை முக்கிய வினையாக நிகழச் செய்யலாம்.மாருகக் காரத்தன்மை மெலிந்த ஆனல், கருக்கவர் தன்மை மிக்க[1] (weakly basic but strongly nucleophilic) வினைப்பான்களைச் செறிவு குறைந்த நிலையில் பயன்படுத்தி நீக்கல் வினை நிகழ்வதை மட்டுப்படுத்திப் பதிலீட்டு வினையை முக்கிய வினையாக நிகழ்த்தலாம்.

ஆ. வினை ஊடகத்தின் மின் முனைவுத்தன்மை : ஊடகத்தின் (கரைப்பானின்) மின் முனைவை அதிகரிக்க E_2 வினை நிகழ்வது குறைந்து S_N^2 வினை நிகழ்வது அதிகமாகும். சான்ருக, நீக்கல் வினையை முக்கிய வினையாக நிகழ்த்த விரும்பினல் ஆல்ககாலில் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட KOHயும் பதிலீட்டு வினையை முக்கிய வினையாக நிகழ்த்த விரும்பினல் நீரிய KOHயும் கரிம வேதியியலர் பயன்படுத்துவது நெடுங்காலமாக இருந்துவருமொரு வழக்கமாகும். பக்கம் 108-ல் கண்டது போன்ற மின்சுமை பரவலாக்கல் வாதத்தின் அடிப்படையில் கீழே சித்திரித்தபடி இதை விளக்கலாம்.



மேற்கண்டவாறு, E_2 வினையில் S_N வினையைவிட மின்சுமை பரவலாக்கல் அதிகம். ஏனெனில் E_2 வில் இரண்டுக்கு மேற்பட்ட அணுக்கள் இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையில் ஈடுபட்டுள்ளபடியால் மின்சுமை பரவலாக்கப்படும் பரப்பும் அதிகமாகிறது. இதன் விளைவாக, அயனிப்படுத்தும் ஊடகங்கள் S^2 வினைகளைவிட E_2 வினைகளை அதிகமாக மந்தப்படுத்துகின்றன.

பெரும்பாலான கரைப்பான்களில் S_N வினைகள் E_1 வினைகளைவிட முக்கிய வினைகளாக நிகழும். E_1 வினைகளை முக்கியத்துவம் பெறச்செய்ய மின்முனைவுமிக்க, ஆனல், கருக்கவர் தன்மை மெலிந்த (Polar but poorly Nucleophilic) ஊடகங்களைப் பயன்படுத்தவேண்டும்.

இ. வினை வெப்பநிலை : வினை வழிமுறை, வேகவியலாக முதல் அல்லது இரண்டாம் வினைவகை' ஏதுவாயிருந்த போதிலும் வினை வெப்ப நிலையை உயர்த்துவதால் பதிலீட்டு வினையைவிட நீக்கல்

[1] அத்தியாயம் 3-ல் விவரிக்கப்பட்டதை நினைவுகூர்க.

வினை அதிகமாக நிகழ வாய்ப்பேற்படும். ஏனெனில், பொதுவாகப் பதிலீட்டு வினைகளைவிட நீக்கல் வினைகளின் கிளர்வுகொள் ஆற்றல்கள்* (activation energy) அதிகமாகும்.

(ஈ) கட்டமைப்பு விளைவுகள் : ‘இரண்டாம் வினைவகை’ வேகவியல் சூழ்நிலையில் ஆல்கைல் ஹேலைடுகளில் கீழுள்ள கட்டமைப்பு வினைத்திறன் வரிசைமுறை காணப்படுகிறது.

நீக்கல் வினை அதிகரிப்பு
$\longrightarrow$ E_2
RX = 1° 2° 3° Vs
$\longleftarrow$ S_N2
பதிலீட்டு வினை அதிகரிப்பு

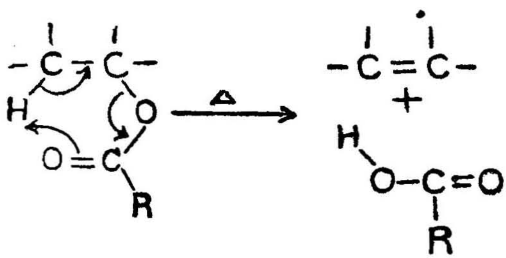
‘முதல் வினை வகை’ சூழ்நிலையில் β-கார்பனில் பதிலீடு அதிகமாக அதிகமாக நீக்கல் வினை பதிலீட்டு வினையை விட முக்கியமடைகிறது.

வெப்பச் சிதைவு வகை நீக்கல் வினைகள் (Pyrolytic Eliminations)

சிலவகைக் கரிமச் சேர்மங்களை அவற்றின் வெப்ப நிலையை (கடுமையாக) உயர்த்துவதால் (pyrolysis) மட்டுமே நீக்கல் வினைகளில் ஈடுபடுத்தலாம். காரவினைப்பொருள்களோ, கரைப்பான்களோ தேவையற்ற இவ்வகை நீக்கல் வினைகளை வெப்பச் சிதைவு நீக்கல் வினைகள் (pyrolytic elimination) என்று வழங்குவர். இவற்றின் இயங்கு முறை இதுவரை நாம் கண்ட நீக்கல் வினைகளின் இயங்கு முறைகட்கு முற்றிலும் மாறுபட்டதாகும். கீழ்க்காணும் எடுத்துக்காட்டுகளில் சித்திரித்துள்ளவாறு இவ்வினைகளின் இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலை ஒரு வளைய இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையாக (cyclic transition state) இருத்தல் பொருத்தமானதுஎனப் பல ஆய்வுகள் மூலம் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது,

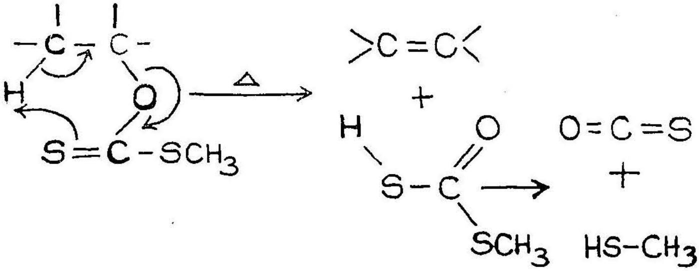
எடுத்துக்காட்டுகள் :

1. **கார்பாக்சிலிக் எஸ்டர்களின் வெப்பச்சிதைவு** (Pyrolysis of Carboxylic esters) :

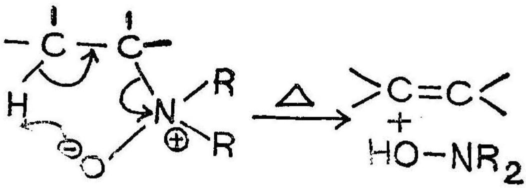


* அத்தியாயம் விவரிக்கப்பட்டதை நினைவு கூர்.

2. சேன்தேட்களின் வெப்பச்சிதைவு : சூகாவ் வினை (Xanthate Pyrolysis : Chugaev Reaction)



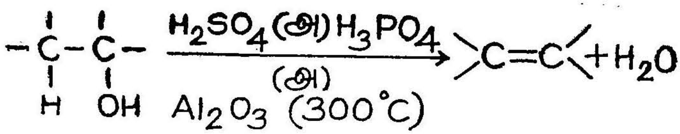
3. அமீன் ஆக்சைடுகளின் வெப்பச்சிதைவு : கோப் வினை (Pyrolysis of Amine Oxides : Cope Reaction)



மேற்கண்ட இயங்குமுறைக்கேற்ப இவ் வினைகள் 'முதல் வகை' வினைக்கான வேகவியலைக் காண்பிக்கின்றன. மேலும், இவ்வகை வினைகளின்போது இழக்கப்படும் β-ஹைட்ரஜன் அதே பக்க (cis) முள்ள வொன்ருக இருக்கும் என்பது தெளிவு. ஆகவே, முப்பரிமாணப் போக்காக வெப்பச் சிதைவு வகை நீக்கல் வினைகள் அதேபக்க அல்லது ஒரு பக்க 'சிஸ்' நீக்கல்கள் (cis eliminations) என்பதை மனத்தில் கொள்ளவேண்டும். இது E_2 வினைகளின் முப்பரிமாணப் போக்கிற்கு முற்றிலும் எதிரானதாகும்.

முக்கிய வினைகள்

1. ஆல்ககால்களின் நீர் நீக்கம் :



இவ் வினையைப் பல வழிகளில் நிகழ்த்தலாம். H_2SO_4 அல்லது H_3PO_4 போன்ற புரோட்டான் அமிலங்களைக் (protonic acids) கொண்டு நிகழ்த்துவது வழக்கமான முறையாகும். ஆனால், இம் முறையில் ஈதர்கள் (ethers) பக்க வினைப்பொருள்களாக விளைவது

மட்டுமன்றி, அமைப்பு மாற்றத்தால் விளையும் பொருள்களும் கிட்டும். Al_2O_3 பயன்படுத்தி ஆவி நிலையில் நீர் நீக்கம் செய்வது ஒரு சிறந்த முறையாகும்; ஏனெனில், இங்கு மேற்கண்ட பக்க வினைகள் தவிர்க்கப்படுகின்றன. மற்றுமொரு நல்ல முறை ஆல்ககால்களை எஸ்டர்களாக மாற்றி இவற்றை வெப்பச் சிதைவு செய்தலாகும்.

ஆல்ககாலின் α-கார்பனில் பதிலீடு அதிகமாக அதிகமாக நீர் நீக்கம் எளிதாகும். இதற்கேற்ப மூவிணைய ஆல்ககால்களின் நீர் நீக்கம் வெகு எளிதில் சிறிதளவே அமிலத்தின் முன்னிலையிலேயே நிகழ்கிறது. சில சமயங்களில் P_2O_5, I_2 போன்ற வினைப்பான்களைக்கொண்டும் ஆல்ககால்களை நீர் நீக்கம் செய்யலாம். வினைப்பான் எதுவாக இருந்தபோதிலும் கிட்டத்தட்ட அனைத்து முறைகளிலும் விளையும் ஒலிஃபீன்கள் சேட்ஜெஃப் விதிமுறையைப் பின்பற்றி விளைவனவாகும்.

புரோட்டான் அமிலங்கள் வினைவேக மாற்றிகளாகச் செயல்படும் ஆல்ககால் நீர் நீக்க வினைகளின் இயங்குமுறை E_1 வழிமுறையாகும். நாம் ஏற்கெனவே கண்டவாறு இவ் வழிமுறையின் முதற்படி ஆல்ககாலின் புரோட்டான் ஏற்றத்தால் (Protonation) விளையும் $RO^{\oplus}H_2$, $R^{\oplus}$ ஆகவும் H_2O வாகவும் பிரிவதாகும்.

$$R-O-H \xrightarrow{{}^{\oplus}H} R-\overset{\oplus}{O}H_2 \longrightarrow R^{\oplus} + H_2O$$

சில அமிலங்களின் முன்னிலையில் கீழ்க்காணும் மாற்று வழியிலும் $R^{\oplus}$ ஏற்படலாம்.

$$ROH \xrightarrow{H_2So_4} \underset{\substack{\text{எஸ்டர்} \\ \text{இடைநிலைப்பொருள்}}}{ROSO^2OH} \longrightarrow R^{\oplus} + HSo_4^{\ominus}$$

Al_2O_3 முன்னிலையில் நிகழும் நீர்நீக்கல் வினையின் இயங்குமுறை இன்னும் தெளிவாக்கப்படவில்லை.

2. ஆல்கைல் ஹேலைடுகளின் ஹைடிரோஹேலஜன் நீக்கம் (Dehydro-halogenation of Alkyl Halides)

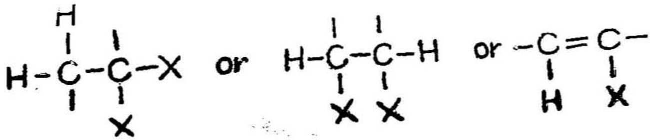
$$-\underset{|}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow[\text{ஆல்ககால்}]{{}^{\ominus}OH} \rangle C=C\langle + H_2O$$

மிகவும் பொதுவான இவ் வினையின் கார வினைப்பானைக் சூடான ஆல்ககாலில் கரைக்கப்பட்ட பொட்டாசியம் ஹைடிராக்

சைடுதான் (Hot alcoholic KOH) பெரும்பாலும் பயன்படுத்தப் படுகிறது ; $OR^{\ominus}$, $NH_2^{\ominus}$ போன்ற வன்மை மிகுந்த காரங்களும், அமீன்கள் போன்ற வன்மை குறைந்த காரங்களும்கூடச் சில சமயங்களில் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

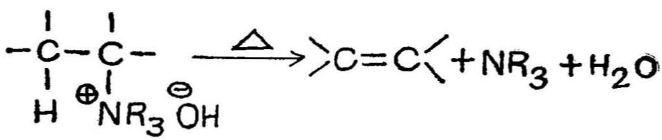
பெரும்பாலும் E_2 வினை வழிமுறையைக் கொண்ட இவ் வினைகளில் விளையும் ஒலிஃபீன்களின் கட்டமைப்பு சேட்ஜெஃப் விதி முறையைப் பின்பற்றி வருவதாகும். ஓரிணைய, ஈரிணைய ஹேலைடுகளைவிட மூவிணைய ஆல்கைல் ஹேலைடுகள் மிக எளிதில் ஹைடிரோ ஹேலஜன் நீக்கம் அடைகின்றன. ஆனால், இவ் வினைகளில் கிட்டும் ஒலிஃபீன்களை ஆல்ககால்களின் நீர் நீக்கம் மூலம் மேலும் எளிதில் பெறலாமாகையால், ஆல்கைல் ஹேலைடுகளின் ஹைடிரோ ஹேலஜன் நீக்கவினை ஒலிஃபீன்களைத் தயாரிக்கும் ஒரு முறையாக அரிதாகவே பயன்படுகிறது.

கரிமச் சேர்மங்களில் ஒரு முப்பிணைப்பை ஏற்படுத்த இவ்வினை ஒரு சிறந்த வழியாகும். இதற்குக் கீழ்க்காணும் வகைச் சேர்மங்களில் ஒன்றைத் தாங்கி மூலக்கூறுகப் பயன்படுத்தலாம்.



மேற்கண்டவற்றிலிருந்து முப்பிணைப்பை உண்டாக்கச் சோடியம் அமைடு ($NaNH_2$) சாதாரணமாகப் பயன்படுத்தப்படும் ஒரு கார வினைப்பாஞகும்.

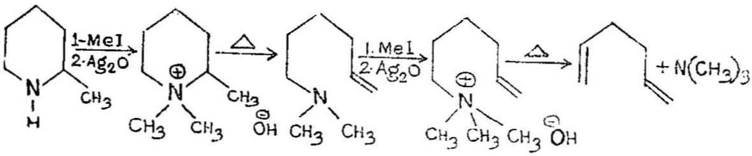
3. நான்கிணைய அம்மோனியம் ஹைடிராக்சைடுகளின் பிளப்பு வினை ஹாஃப்மன் நிலை இறக்க வினை (Cleavage of Quarternary Ammonium Hydroxides : Hofmann Degradation)



நான்கிணைய அம்மோனியம் ஹைடிராக்சைடுகளின் பிளப்பு வினையானது, **ஹாஃப்மன் நிலை இறக்க வினை** (Hofmann Degradation) என்று வழங்கப்படும் மிகவும் பயனுள்ள ஒரு வழி வகையின் கடைசிப்படியாகும். இவ் வழிவகையின் முதலாவது படியில் 1°, 2°, 3° ஆகியவற்றில் ஏதேனும் ஓர் அமீனை மிகையளவு மீதைல் அயோ

டைடுடன் வினையாற்றச் செய்து ஒரு நான்கிணைய அம்மோனியம் அயோடைடாக மாற்றப்படுகிறது. இரண்டாவது படியில் இது வெள்ளி ஆக்சைடு (Silver oxide) டுடன் வினையாற்றி அதனுடைய 4° ஹைட்ராக்சைடுவாக மாற்றமுறுகிறது. பிளப்பு நிகழும் இறுதிப் படியில் இந்த 4° ஹைட்ராக்சைடின் நீரிய அல்லது ஆல்க கால் கரைசலானது போதிய அளவு காய்ச்சப்படுகிறது. (பொது வாக 100° மேல்).

இவ் வினையின் மூலம் வேறு வகைகளில் அடைவதற்குக் கடின மான பல வளைய ஒலிஃபீன்களை (cyclic olefines) எளிதில் அடைய லாம். ஆனால், இவ் வினையின் முக்கியப் பயன், ஆல்கலாய்டுகள் போன்ற இயற்கை விளைவு (naturally accurring) அமீன்களின் கட்டமைப்பைக் கண்டறிவதில்தான் பெரும்பாலான இவ் வகை அமீன்களிலுள்ள நைட்ரஜன் அணுக்கள் வளையங்களிலும் வளையங் களின் சந்திப்புகளிலுமே (ring junctiou) காணப்படுகின்றன. இவற்றிலிருந்து நைட்ரஜனை முழுதும் நீக்க வேண்டுமானல் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட ஹாஃப்மன் நிலை இறக்கங்கள் (Hofmann degradation) தேவைப்படலாம். எடுத்துக்காட்டாக,



மேற்கண்ட வினைகளின் போது பக்க வினையாகக் கருக்கவர் பதிலீட்டுவினை இருக்கும். பொதுவாக, இதனுல் அதிக பாதிப்பு இருப்பதில்லை. ஆனுல், கீழ்க்காணும் எடுத்துக்காட்டிலுள்ளது போன்று 4° நைட்ரஜனேடு இணைந்துள்ள நான்கு தொகுதிகளில் ஒன்றில்கூட β-ஹைடிரஜன் இல்லையெனில் பதிலீட்டு வினையால் கிடைக்கும் விளைபொருளே கிட்டும்.

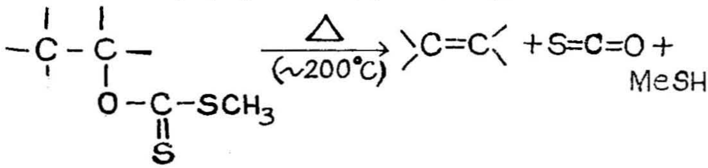
$$(CH_3)_4\overset{\oplus}{N}\overset{\ominus}{O}H \xrightarrow{\Delta} CH_3OH + (CH_3)_3N:$$

β-ஹைடிரஜன் இருந்தும், ஆனுல், E_2 நீக்கத்திற்கு அவசியமான நைட்ரஜன் அணுவுக்கு எதிர் சமதள வசவடிவமைப்பை (anti-complanar conformation) அதனுல் அடைய முடியாமற் போனு லும் பதிலீட்டு வினையே முக்கிய வினையாக நிகழும்.

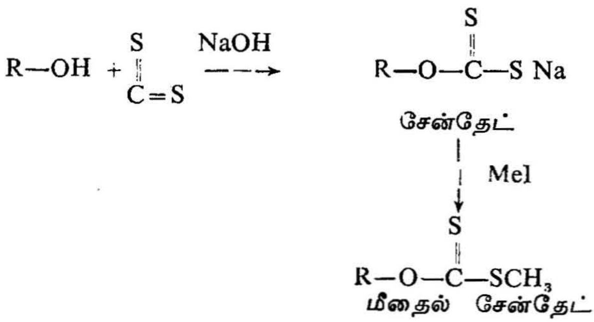
E_2 வழிமுறையைக்கொண்ட இவ் வினைகளின் போது விளையும் ஒலிஃபீன்களின் கட்டமைப்பு ஹாஃப்மன் விதிமுறைக்கேற்ப அமையும்.

4. சூகாவ் வினை (Chugaev Reaction)

இவ் வினையில் மீதைல் சேன்தேட் (methyl Xanthate) எஸ்டர்கள் வெப்பச்சிதைவுக்கு உட்படுத்தப்படுகின்றன.

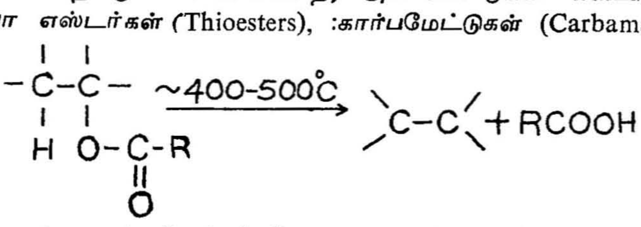


இதற்குத் தேவையான மீதைல் சேன்தேட்களை ஆல்ககால்களைக் கார்பன்டைசல்பைடுடன் (CS_2) சோடியம் ஹைடிராக்சைடு முன்னிலையில் வினையாற்ற வைத்து, விளையும் சோடியம் சேன்தேட்டை (Sodium Xanthate) மீதைல் அயோடைடுவுடன் வினைநிகழ்த்திப் பெறலாம்.



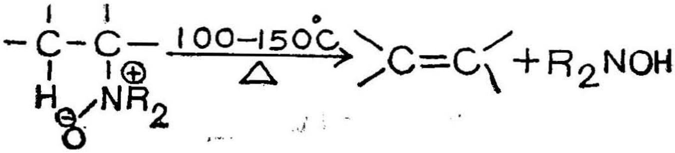
நாம் முன்னர்க் கண்டதுபோன்று இவ் வினையின் இயங்குமுறை ஒரு வளைய :இடைநிலைத் தன்மை மாறு நிலையைக்கொண்ட ஒரு 'சிஸ்' நீக்கல் (Cis Elimination) இவ்வழிமுறையை உள்ளிடை நீக்கல் (Elimination internal) வழிமுறை, அல்லது சுருக்கமாக E_i வழிமுறை என்றும் வழங்குவர்.

சேன்தேட்டுகளைப் போன்றே, அசெடேட்டுகள் எஸ்டர்கள் தயோ எஸ்டர்கள் (Thioesters), :கார்பமேட்டுகள் (Carbamates)



ஆகியவற்றையும் வெப்பச் சிதைவு உள்ளிடை நீக்கல் வினைக்கு (E_i) உட்படுத்தி ஆல்கீன்களைப் பெறலாம்,

5. **அமீன் ஆக்சைடுகளின் வெப்பச் சிதைவு: கோப் வினை** (Pyrolysis of Amine Oxides ; Cope Reaction)



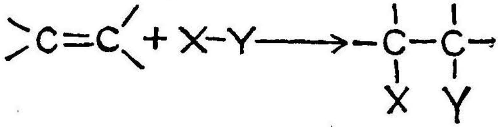
மேற்காணும் அமீன் ஆக்சைடுகளின் வெப்பச் சிதைவை **கோப் வினை** (Cope Reaction) என்றும் வழங்குவர். செய்முறையின் போது அமீனையும் ஆக்சிஜன் ஏற்றும் (Oxidising) வினைப்பானை யும் கலந்து, அமீன் ஆக்சைடுவைப் பிரித்தெடுக்காமல் அப்படியே காய்ச்சி விளைவுப் பொருளைப் பெறலாம். இவ் வினையின் இயங்கு முறை நாம் முன்னர்க் கண்டவாறு E_i ஆகும்.

5. கார்பன்-கார்பன் பல்பிணைப்புகளிடையே நிகழும் எலெக்ட்ரான் கவர் சேர்ப்பு அல்லது கூட்டு வினைகள்

(Electrophilic Additions across Carbon-Carbon Multiple Bonds)

கார்பன்–கார்பன் இரட்டைப்பிணைப்புகளின் கூட்டு வினைகள்.
(Addition Reactions of Carbon-Carbon Double Bonds)

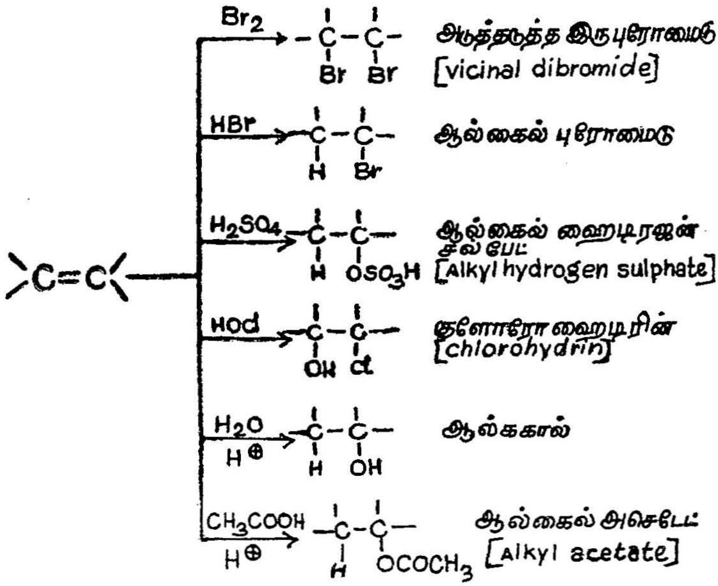
கூட்டு அல்லது சேர்ப்பு வினைகள், நீக்கல் வினைகளின் நேர் எதிர்மறையாகும். ஆல்கீன்கள் மற்றும் ஆல்கைன்கள் (Alkenes and Alkynes) :இவற்றின் தனிச்சிறப்பான வினைகள் கூட்டு வினைகளே:



இதற்கு இயைய, ஹேலஜன்கள், ஹைடிரஜன் ஹேலைடுகள், ஹைபோஹேலஸ் அமிலங்கள் (Hypohalous acids), நீர், கந்தக அமிலம் போன்ற வினைப்பொருள்கள் ஆல்கீன்களின் இரட்டைப் பிணைப்புடன் எளிதில் கூட்டு வினையாற்றி நிறைவுற்ற சேர்ப்பு அல்லது கூட்டு விளைவுப் பொருள்களைத் (saturated addition products) தருகின்றன (அட்டவணை 5.1)

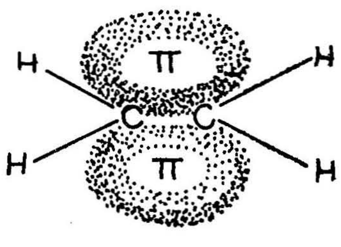
கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பு ஒரு σ வகைப் பிணைப்பையும், ஒரு π-வகை பிணைப்பையும் கொண்டவை என நாம் அறிவோம். இதன் மொத்த ஆற்றல் (total energy) 146 கிலோ கலோரிகள்/கிராம் மூலக்கூறு ஆகும். இதில் σ பிணைப்பின் பங்கு 83கி.க கி.மூ; π-பிணைப்பின் பங்கு 63கி.க/கி.மூ. கூட்டு வினையின் போது ஒரு π-பிணைப்பு உடைந்து இரண்டு புதிய σ பிணைப்புகள் ஆல்கீன் மூலக்கூற்றில் உருவாகின்றன. ஒரு x-y பிணைப்பை உடைப்பதற்கான ஆற்றலையும் மனத்திற் கொண்டால், மொத்தத்தில்,

கூட்டு வினையின்போது கிட்டதட்ட 20 கி. க./கி.மூ. ஆற்றல் (வெப்பமாக) வெளிப்படும் என்பது புலனாகும். அதாவது



ஆல்கீன்களின் சேர்ப்பு வினைகள் ஆற்றல் வெளிப்படுத்தும் (energy releasing) வினைகளாகும்.

இயங்கு முறைகள்

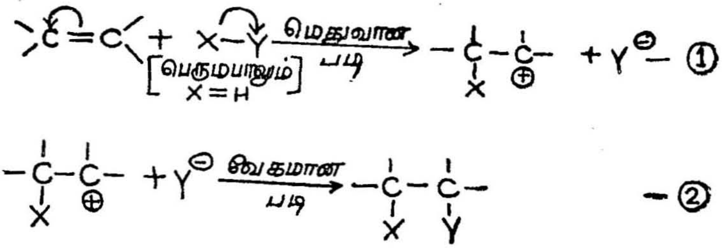


கார்பன்-கார்பன்
இரட்டைப் பிணைப்பு
படம் 5.1

படம் 5.1ல் காட்டியபடி, கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பின் σ எலெக்ட்ரான்களைவிட அதன் புறப்பரப்பு (pheripheral) π எலெக்ட்ரான்கள் தாம் அதிகத் திறந்த நிலையில் உள்ளன.

ஆகவே, இவை எலக்ட்ரான் கவர் வினைப்பொருள்களுக்கு எளிதில் கிட்டக்கூடியதோர் எலெக்ட்ரான் பெட்டகமாக (electron source) அமையும் என்பது கண்கூடு. ஆகவே, எலெக்ட்ரான் கவர் வினைப்பொருள்கள் ஆல்கீன் மூலக்கூறுகளின் இரட்டைப்பிணைப்பின்பால் கவர்ச்சி கொண்டு கூட்டு வினையாற்ற இவை வகை செய்யும். கீழ்க்காணும் இரண்டு படிகள் கொண்டதோர் இயங்கு

முறை இவ்வகைக் கூட்டு வினைகளுக்குச் சாலப்பொருந்தும் எனக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது :



இவ் வியங்கு முறையின் முதற் படியில் வினைப்பொருளின் எலெக்ட்ரான் கவர் பகுதி[1] (electrophilic fragment) ஆல்கீனின் இரட்டைப் பிணைப்பைத்தாக்கி வினையாற்றி ஒரு கார்போனியம் அயனி இடைநிலைப்பொருளைத் (.) தருகிறது ; இப் படியே வினை வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் மெதுவான படியுமாகும். இரண்டாவது படியில் இக் கார்போனியம் அயனி (I) வினைப்பொருளின் கருக்கவர் பகுதியுடன் வேகமாக வினையாற்றிக் கூட்டு விளைவுப் பொருளைத் தருகிறது.

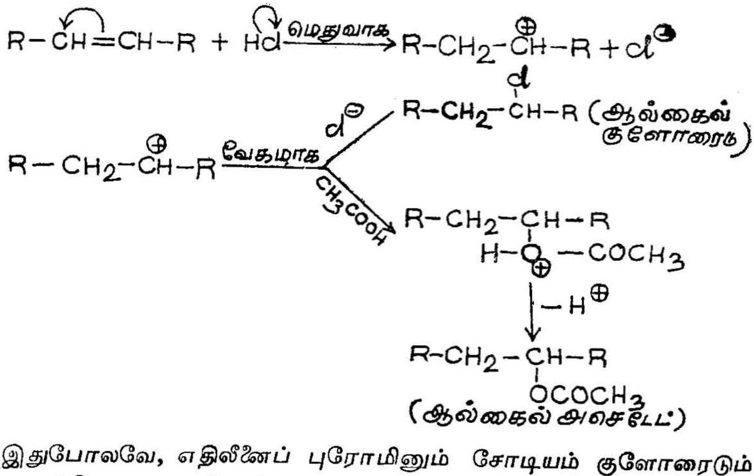
இவ் வறிவார்ந்த விளக்கத்திற்கேற்ப, $CN^{\ominus}$ அயனிபோன்ற கருக்கவர் வினைப்பொருள்கள் சாதாரணமாக ஆல்கீன்களுடன் வினைபுரிவதில்லை. ஆனால், $>C=O$ போன்றதோர் எலெக்ட்ரான் கவரும் தொகுதி கார்பன் - கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்புக்கு அடுத்தாற்போல் (conjugated position) இணைக்கப்பட்டிருந்தால் ஆல்கீன்களும் கருக்கவர் கூட்டு வினைகளில் (nucleophilic additions) ஈடுபடும். இதைப்பற்றி விரிவாக உரிய இடத்தில் பின்வருமோர் அத்தியாயத்தில் காண்போம்.

தனி உறுப்பு வினைப்பான்களும் (free radical reagents) ஆல்கீன்களுடன் வினையாற்றிக் கூட்டு விளைவுப் பொருளைத் தரும். இவை பற்றியும் பிறகு விவரமாக அறிவோம். இங்கு நம்முடைய ஆய்வுரை விவாதம் எலெக்ட்ரான் கவர் கூட்டு வினைகளைப்பற்றி (electrophilic addition) மட்டுமே அமையும்.

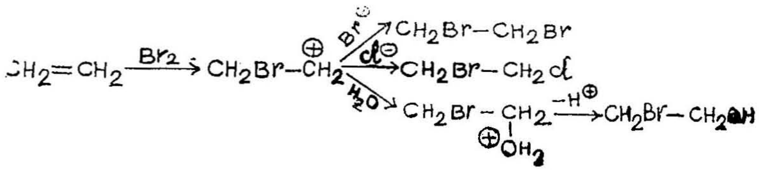
மின்முனைவுத்தன்மையுள்ள இயங்கு முறைக்கான ஆதாரங்கள் (Evidence for the Polar Mechanism) : மேற்கண்ட மின் முனைவுத் தன்மையுள்ள இயங்கு முறைக்கேற்ப, முதற்படியில் நாம் காணும் புரோட்டான் ஏற்றம் (protonation) நிகழ HCl, H_2SO_4 போன்ற வன்மை வாய்ந்ததொரு புரோட்டான் அமிலம் தேவைப்படுகிறது. அன்றியும் இவ்விதம் பெறப்படும் இடைநிலைக் கார்போனியம்

[1] பெரும்பாலான வினைகளில் இது ஒரு புரோட்டானாகும்.

அயனியானது, மேற்படி அமிலத்தின் கருக்கவர் பகுதியுடன் மட்டு மன்றி, வினை ஊடகத்தில் கிடைக்கும் வேறு எக் கருக்கவர் வினைப் பானுடனும் (nucleophile) வினையாற்றி உரிய விளைவுப்பொருளைத் தரவல்லது. சான்றாக, ஓர் ஆல்கீனின் அசெட்டிக் அமிலக் கரைசலுடன் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து வினை யாற்ற வைத்தால், ஆல்கைல் குளோரைடு மட்டுமன்றி ஆல்கைல் அசெட்டேட்டும் (alkyl acetate) விளைகிறது. ஏனெனில், கீழே காட்டியவாறு, புரோட்டான் ஏற்றத்தால் ஆல்கீனிலிருந்து உருவா கும் இடைநிலைக் கார்போனியம் அயனிக்கு அடுத்து வினைபுரியக் குளோரைடு ($Cl^{\ominus}$) அயனிமட்டுமன்றி, கருக்கவர் வினைப்பொரு ளாகச் செயல்படக்கூடிய ஊடகமான அசெட்டிக் அமில மூலக் கூறும் கிடைக்குமாதலால் மேற்கண்ட இரண்டு விளைவுப்பொருள் களின் கலவை கிட்டுகிறது.

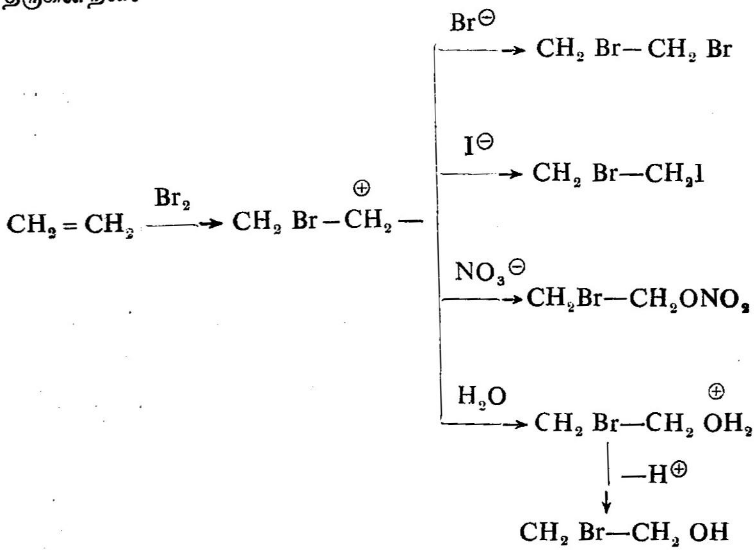


இதுபோலவே, எதிலீனைப் புரோமினும் சோடியம் குளோரைடும் அடங்கிய ஒரு நீரகக் கரைசலுடன் வினைப்படுத்தினால் இரு புரோமா (dibromo) சேர்மம் மட்டுமன்றி, புரோமோகுளோரோ (bromo chloro) சேர்மம் மற்றும் புரோமோ ஆல்ககால் (bromo alcohol) ஆகியவை விளைகின்றன.



புரோமினும் நீரிய சோடியம் அயோடைடும் (Sodium iodide) அல்லது வெள்ளி நைட்ரேட்டும் (Silver nitrate) மேற்கண்டவாறே

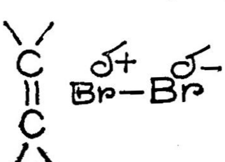
செயல்பட்டு, இருபுரோமோ சேர்மம், புரோமோ ஆல்ககால் இவற்றுடன் புரோமோ அயோடோ (bromo iodo) அல்லது புரோமோ நைட்ரேட் (bromo nitrate) ஆகிய கூட்டு விளைவுப் பொருள்களைத் தருகின்றன.



வேறெந்த அயனிகளையும் சேர்க்காமல் நீரிய புரோமினை மட்டும் எதிலீனுடன் சேர்த்தால் இரு புரோமோச் சேர்மமும், புரோமோ ஆல்ககாலும் மட்டுமே விளைகின்றன.

இச் சோதனைகள், ஆல்கீன்களின் எலெக்ட்ரான் கவர் கூட்டு வினைகளின் முதற்படியில் புரோட்டானேற்றத்தாலோ மின்முனைவு கொள்ளக்கூடிய[1] (polarisable) புரோமின் போன்ற வினைப்

[1] புரோமின் போன்ற ஹேலஜன் மூலக்கூறுகள் மின்முனைவு கொண்டவை அல்ல என்பது உண்மையே. ஆனால், இவை கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பினது போன்றதொரு வலிமை மிக்க மின் தளத்திற்கு (electric field) அருகில் இருந்தால் இரட்டைப்பிணைப்பின் அடர்ந்த எலெக்ட்ரான் மேகமானது அதேபோன்ற மின் சுமை உள்ள புரோமினின் எலெக்ட்ரான் மேகத்தைத் தவிர்த்து ஒதுக்க முனையும். இதன் விளைவாக, இரட்டைப் பிணைப்பிற்கு அருகில் உள்ள ஹேலஜன் அணு ஒப்புநோக்காக நேர்மின் சுமை கொண்டதாகவும், கீழே காட்டியவாறு, அதன் மற்றொரு பகுதி

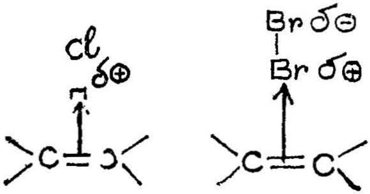


ஒப்புநோக்காக எதிர்மின் சுமை கொண்டதாகவும் அமையும். இவ்விதம் ஒரு மூலக்கூறின் எலெக்ட்ரான் பரப்பு வடிவு (electron distribution) மற்றொரு மூலக்கூறால் கலைக்கப்படுவதை முனைவுகொள் திறன் (Polarisablity) எனலாம். இங்கு ஆல்கீனால் புரோமின் முனைவு கொள்ளச் செய்யப்படுகிறது.

பொருளின் செயலாலோ ஒரு கார்போனியம் அயனி இடைநிலைப் பொருளாக உண்டாக்கப்படுகிறது என்பதைத் தெளிவாகக் காட்டுகின்றன.

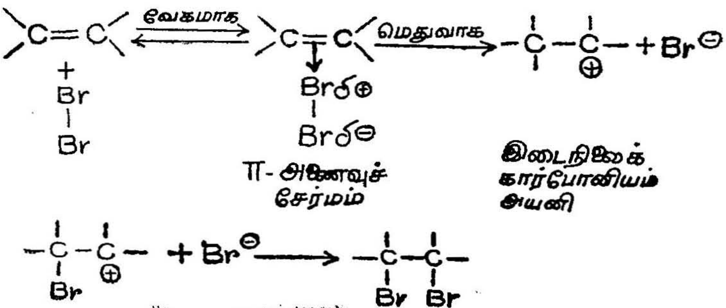
அன்றியும் இவ் விருபடி இயங்குமுறை இவ்வகை வினைகளின் சேணிலை வேதியியல் (stereochemistry) அல்லது முப்பரிமாணப் போக்கிற்கும், நெறிப்படுத்தலுக்கும் ஆல்கீன்களின் கட்டமைப்பு வினைத்திறன் தொடர்புக்கும், மற்றும் இவ்வகை வினைகள் பலவற்றில் நிகழும் கட்டமைப்பு மாற்றங்களுக்கும் (rearrangements) பொருத்தமாக உள்ளது

π-அணைவுச் சேர்மங்கள் (π-complexes) **:** இயங்கு முறை சார்பாக, ஆல்கீன்களின் மின்முனைவுத் தன்மை கொண்ட கூட்டு வினைகளின் மற்றோர் அம்சத்தையும் இங்கே அறிதல் நல்லது. அதாவது கார்போனியம் அயனி உருவாகிச் சேர்ப்புவினை செயல்படுவதற்கு முன்பு ஆல்கீன்களின் π-எலெக்ட்ரான்களுடன் எலெக்ட்ரான் கவர் வினைப்பொருள்கள் முதலில் ஓர் அணைவுச் சேர்மத்தை, கீழே சித்திரித்துள்ளபடி தருகின்றன :



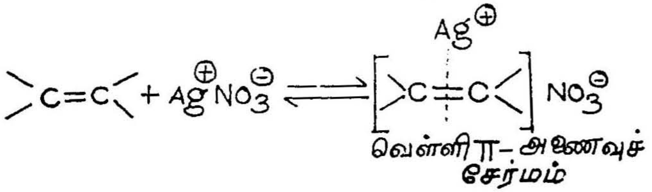
இவ்வகை அணைவுச்சேர்மங்களை π **அணைவுச் சேர்மங்கள்** (π-complexes) அல்லது **மின் சுமை மாற்றீடு அணைவுச் சேர்மங்கள்** (charge transfer complexes) என வழங்குவர். π-அணைவுச் சேர்மங்கள் அடுத்துச் சிதைவதன் வாயிலாகக் கார்போனியம் அயனி விளைகிறது. பிறகு இது வினைப்பொருளின் கருக்கவர் பகுதியுடன் வினையாற்றிக் கூட்டு விளைவுப் பொருளைத் தரும்.

எடுத்துக்காட்டு :



கரிம, கனிம ஆகிய இரண்டு வகைகளையும் சார்ந்த வன்மை மிக்க லூவிஸ் அமிலங்கள் சிலவற்றுடன் ஆல்கீன்கள் வினையாற்றிப்

பெறப்பட்ட ஓரளவு நிலைப்புத் தன்மையுள்ள (Semi-Stable) π-அணைவுச் சேர்மங்கள் சில கண்டறியப்பட்டிருக்கின்றன. சான்றாக, ஆல்கீன்களுடன் வெள்ளி நைட்ரேட்டும், நால்நைட்ரோ மீத்தேனும் (tetranitromethane) தரும் அணைவுச் சேர்மங்களைக் கூறலாம்.



எலெக்ட்ரான் கவர் கூட்டு வினைகளில் நெறிப்படுத்தலும் வினைத் திறனும் மார்கௌனிகாஃப் விதிமுறை (Orientation and Reactivity in Electrophilic Additions : Markownikoff's Rule)

ஆல்கீன்கள் ஹைட்ரஜன் ஹேலைடுகளுடன் சேர்ந்து ஆல்கைல் ஹேலைடுகளைத் தருகின்றன என நாம் அறிவோம். எடுத்துக்காட்டாக, எதிலீன் ஹைட்ரஜன் ஹேலைடுகளுடன் சேர்ந்து ஈதைல் ஹேலைடுகளைத் தருகிறது:

$$CH_2 = CH_2 + HX \longrightarrow \underset{\text{ஈதைல் ஹேலைடு}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}X}$$

ஆனால், HX போன்ற சமச்சீரற்ற வினைப்பொருள்கள், $R\text{-}CH{=}CH_2$ போன்ற சமச் சீரற்ற ஆல்கீன்களுடன் வினைபுரிந்தால் ஒன்றுக்குப் பதில் ஐசோமர் தொடர்புடைய (isomeric) இரண்டு விளைவுப் பொருள்கள் விளையக் கூடும் :

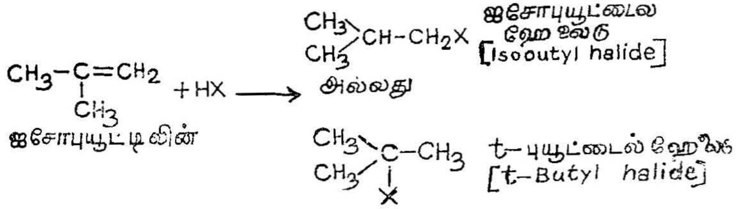
$$R\text{—}CH{=}CH_2 + HX \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_2X \quad \text{அல்லது} \quad R\text{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3$$

எடுத்துக்காட்டாக, புரோபிலின் (propylene) கீழ்க்காணும் இரண்டு ஆல்கைல் ஹேலைடுகளைத் தரலாம் :

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + HX \longrightarrow \begin{cases} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}X & \text{n-புரோபைல் ஹேலைடு} \\ \text{அல்லது} & \\ CH_3\text{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3 & \text{ஐசோபுரோபைல் ஹேலைடு} \end{cases}$$

இதுபோலவே, கூட்டு வினையின் நெறிப்படுத்தலைப் பொறுத்து, அதாவது ஆல்கீனின் எந்தக்கார்பன் அணுக்களிடம் ஹைட்ரஜன்

ஹேலஜன் ஆகிய இரண்டு துண்டுகளும் சேருகின்றன என்பதைப் பொறுத்து, ஐசோபுயூடிலினும் (iso-butylene) இரண்டு விளைவுப் பொருள்களைத் தரலாம் :



மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகள் ஒவ்வொன்றிலும் கோட்பாட்டியலாக இரண்டு விளைவுப் பொருள்கள் கிட்ட வாய்ப்பிருப்பினும், செய்முறையின் போது ஒவ்வொன்றிலும் ஒரே ஒரு விளைவுப் பொருள்தான் முக்கியமாகக் கிடைக்கிறது ; சான்றாக, புரோபிலீன் ஐசோபுரோமைல் ஹேலைடையும், ஐசோபுயூட்டிலீன் t-புயூடைல் ஹேலைடையும் தருகின்றன.

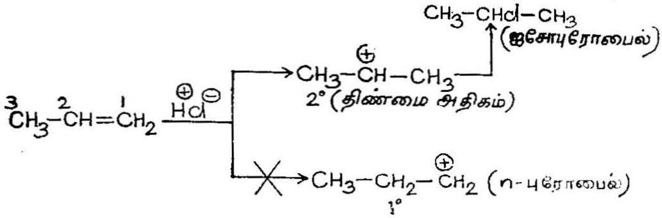
இத்தகைய பல கூட்டு வினைகளின் விளைவுப்பொருள்களை ஆய்ந்த பின்னர் 1869-ல் மார்கௌனிகாஃப் (Markownikoff) என்ற ருசிய (Russian) வேதியியல் வல்லுநர் பின்வரும் விதிமுறையை உண்டாக்கினார்.

'HX போன்ற சமச்சீரற்ற வினைப்பொருள்கள் R—CH=CH_2-ல் உள்ளது போன்ற சமச்சீரற்ற இரட்டைப் பிணைப்புகளுடன் சேர்ப்பு வினைகளில் ஈடுபடும்போது, வினைப்பொருளின் ஹைடிரஜன், இரட்டைப்பிணைப்பின் எந்தக் கார்பன் அணு அதிக எண்ணிக்கையுள்ள ஹைடிரஜன்களைத் தன்னிடம் கொண்டுள்ளதோ, அந்தக் கார்பனிடம்தான் போய்ச்சேரும்.'

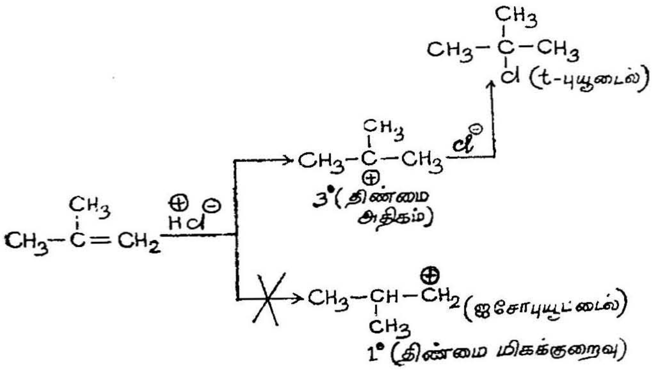
இதை மார்கௌனிகாஃப் விதிமுறை (Markownikoff Rule) என வழங்குவர். செயலறிவால் அனுபவ பூர்வமாக (empirically) ஏற்படுத்தப்பட்ட விதிமுறை என்றாலும் இதன் துணைகொண்டு மிகப் பெரும்பாலான கூட்டு வினைகளின் முக்கிய விளைவுப்பொருள்களைக் கணிக்கலாம். புரோபிலின், ஐசோபுயூட்டிலின் ஆகிய இரண்டிலும் கிடைத்த முக்கிய விளைவுப்பொருள்கள் இதற்கொப்ப ஐசோபுரோமைல் ஹேலைடாகவும், t-புயூடைல் ஹேலைடாகவும் இருப்பதைக் காணலாம்.

மார்கௌனிகாஃப் விதிமுறைக்கு இயங்குமுறை சார்பான விளக்கம் (Mechanistic Basis for Markownikoff's Rule)

கார்போனியம் அயனியை இடைநிலைப் பொருளாகக் கொண்ட வழிமுறையின் அடிப்படையில் மார்கௌனிகாஃப் விதிமுறையைப் பகுத்தறியலாம். எலெக்ட்ரான் கவர் கூட்டு வினைகளின்போது சமச்சீரற்ற ஆல்கீன்களிலிருந்து இரண்டு கார்போனியம் அயனிகள் உருவாக வாய்ப்பு உண்டு. இவ்விரண்டில் எது அதிகத் திண்மை வாய்ந்ததோ அதுவே முக்கிய இடைநிலைப்பொருளாக அமையும். சான்றாக, $H^{\oplus}$ புரோபிலினின் இரண்டாவது கார்பனிடத்தே சேர்ந்தால் n-புரோபைல் (n-Propyl) கார்போனியம் அயனியும், முதல் கார்பனிடத்தே சேர்ந்தால் ஐசோபுரோபைல் (isopropyl) கார்போனியம் அயனியும் விளையும்.



ஐசோபுயூடிலினிலும் இதுபோலவே இரண்டு கார்போனியம் அயனிகள் கிடைக்கும் :

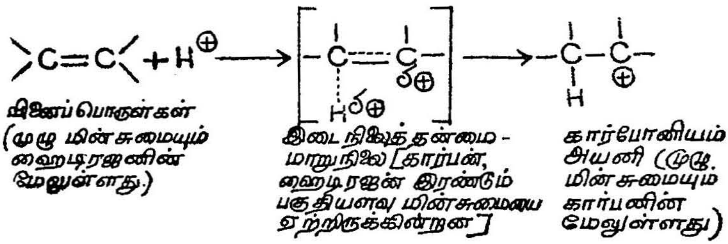


இவ்விதம் உருவாகும் இரண்டு கார்போனியம் அயனிகளில் திண்மை அதிகம் வாய்ந்த 2° அல்லது 3° அயனிகளே முக்கிய இடைநிலைப்பொருள்களாக அமைந்து அடுத்து $X^{\ominus}$-யுடன் வினைபுரிந்து ஒத்திசைவான விளைவுப் பொருளைத் தரும்.

இவ் விளக்கத்திற்குப்பின் மார்கௌனிகாஃப் விதிமுறையைப் பின்வருமாறு மாற்றி அமைப்பதே பொருத்தமாகும். அதாவது, கார்பன் - கார்பன் இரட்டைப்பிணைப்புகளிடையே நிகழும்

எலெக்ட்ரான் கவர் கூட்டு வினைகளின்போது திண்மை அதிகம் வாய்ந்த கார்போனியம் அயனிகளே உருப்பெற்று, மேற்கொண்டு வினை புரிந்து ஒத்திசைவான விளைவுப் பொருள்களைத் தரும்.

வினைத்திறன் : கார்பன் - கார்பன் இரட்டைப்பிணைப்பு களிடையே நிகழும் எலெக்ட்ரான் கவர் கூட்டு வினைகளின் இடை நிலைத்தன்மை மாறுநிலையைப் பொதுவாகக் கீழுள்ளவாறு சித்திரிக்கலாம்.



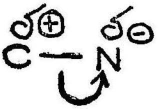
இடைநிலைத் தன்மை மாறு நிலையில் இரட்டைப்பிணைப்புப் பகுதி அளவு உடைக்கப்பட்டு, C—H பிணைப்புப் பகுதி அளவு உருவாகி உள்ளது. இதன் விளைவாக முன்பு முற்றிலும் ஹைடிரஜன் மேல் இருந்த நேர்மின் சுமை இப்பொழுது கார்பனுக்கும் ஹைடிரஜ னுக்கும் இடையே பகிரப்பட்டு உள்ளது. ஆல்கீனில், மீதைல் தொகுதி போன்ற எலெக்ட்ரான் வழங்கும் தொகுதிகள் இருப்பின் அவை கார்பனின்மீது ஏற்படும் மின் சுமையைத் தணித்து இடை நிலைத்திண்மை மாறுநிலையை திடப்படுத்தும். ஆகவே, East குறைந்து வினைவேகம் கூடும். இவ்விளக்கத்திற்கேற்ப ஆல்கீன் களின் வினைத்திறன் வரிசைமுறை பின்வருமாறு அமைந்துள்ளது:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 > CH_3CH{=}CH{-}CH_3 > CH_3CH_2CH{=}CH_2,$$
$$CH_3{-}CH{=}CH_2 > CH_2{=}CH_2 > CH_2{=}CH{-}Cl$$

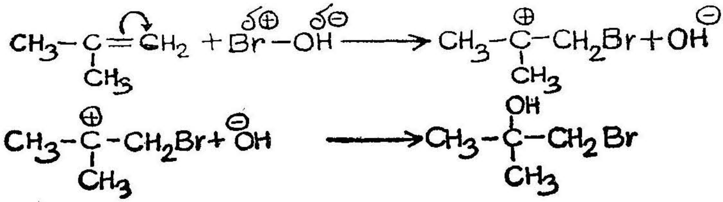
ஆல்கைல் தொகுதிகள் எலெக்ட்ரான்களை வழங்கி இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையைத் திடப்படுத்துவது போலவே, குளோரின் போன்ற தொகுதிகள் எலெக்ட்ரான்களைக் கவர்ந்து இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையில் கார்பன்மீது உருவாகும் நேர்மின் சுமையை மேலும் கடுமையாக்கி அதன் திண்மையைக் குன்றச்செய்யும். எனவேதான், வைனைல் குளோரைடின் (Vinyl chloride) வினைத் திறன், எதிலீனின் வினைத்திறனைவிடக் குறைவானதாகும்.

சமச்சீரற்ற ஆல்கீன்களுடன் H—X தவிர இதர X—Y வகைச் சமச்சீரற்ற வினைப்பொருள்களின் சேர்ப்பு (Addition of Reagents other than H-X to unsymmetrical Alkenes)

மார்கௌனிகாஃப் விதிமுறையை, H—X வகை வினைப்பொருள்கள் தவிரப் பொதுவாக X-Y வகையைச் சேர்ந்த வினைப்பொருள்களைக் கணிக்கவும் பயன்படுத்தலாம். ஆனால், இதற்கு X—Y எவ்விதமாக மின் முனைவு கொள்ளும் (direction of Polarisation) என்பது தெரிய வேண்டும். X—Y வகைப்பிணைப்புகளின் மின்முனைவைப் பொதுவாகக் குறிப்பிட்ட தனிமங்கள் அல்லது தொகுதிகளின் ஒப்புமான எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றலின் (relative electronegativity) அடிப்படையில் எத்திசையில் இருக்கும் எனக் கணிக்கலாம். சான்றாக,

C-N பிணைப்பு  என முனைவு கொள்ளும். X-Y

$\overset{X—Y}{}$
பிணைப்பின் மின் முனைவு $\alpha^{\oplus}$ $\alpha^{\ominus}$ என்று உளதாகக் கொள்வோம். அப்படியெனில், திண்மை மிக்க கார்போனியம் அயனியைத் தரும் வகையில் X ஆல்கீனுடன் சேர்ந்து கூட்டு வினையின் நெறிப்படுத்தலைக் (Orientation) கட்டுப்படுத்தும். எடுத்துக்காட்டாக, ஹைபோபுரோமஸ் அமிலம் (Hypobromous acid) $\overset{\delta\ominus}{HO}—\overset{\delta\oplus}{Br}$ என மின்முனைவு கொள்ளுமாதலால் ஐசோபியூடிலினுடன் இது கூட்டுவினையாற்றி *1*-புரோமோ *2*-மீதைல் *2*-புரோபனாலைத் (1 bromo-2-methyl-2, propanol) தரும்:



ஒன்றுவிட்டொன்று இணைப்பட்ட இரு இரட்டைப் பிணைப்பு அமைப்புகளின் எலெக்ட்ரான் கவர் கூட்டு வினைகள் (Electrophilic Additions to conjugated Dienes)

1, 3-புயூட்டாடையீன் (*1, 3*- butadiene), $CH_2=CH-CH=CH_2$, போன்ற ஒன்றுவிட்டொன்று இணைக்கப்பட்ட இரு

அத்தியாயம் *1*-ல் விவரிக்கப்பட்டவற்றை நினைவுகூர்க.

இரட்டைப்பிணைப்பு அமைப்புகள் (Conjugated diene systems) ஆல்கீன்களின் வகைமாதிரிக்குரிய அனைத்துக்கூட்டு வினைகளிலும் ஈடுபடுகின்றன. ஆனால், இங்கு ஒன்றுக்குப்பதில் *1,2*-கூட்டு விளைவுப் பொருள் (*1,2*-addition product) *1,4* கூட்டு விளைவுப் பொருள் (*1.4*-addition product) எனப்படும் இரு விளைவுப்பொருள்களின் கலவையே பெரும்பாலும் கிட்டுகிறது. சான்றாக, *1,3*-புயூட்டாடையீனை ஒரு கிராம் மூலக்கூறு (1-mole) புரோமீனுடன் கார்பன் நாற்குளோரைடு (Carbon tetrachloride) கரைசலில் வினையாற்றச் செய்தால் *1,2*-இரு புரோமோ-*1*-புயூடீன் (*1,2*-dibromo-1-butene) மட்டுமன்றி, *1, 4*-இரு புரோமோ-*2*-புயூட்டீனும் (1,4-dibromo-2 butene) விளைகிறது.

$$\overset{4}{C}H_2 = \overset{3}{C}H - \overset{2}{C}H = \overset{1}{C}H_2 \xrightarrow[\text{1கி.மூ.}]{Br_2} \underset{\mid\;\;\;\;\;\;\mid}{CH_2 = CH - CH - CH_2} \;\; \text{(Br, Br)}$$

$$CH_2=CH-CH(Br)-CH_2(Br)$$

1, 2 விளைவுப் பொருள் [அடுத்தடுத்த கார்பன்களிடையே சேர்வதால் விளைவது]

+

$$CH_2(Br)-CH=CH-CH_2(Br)$$

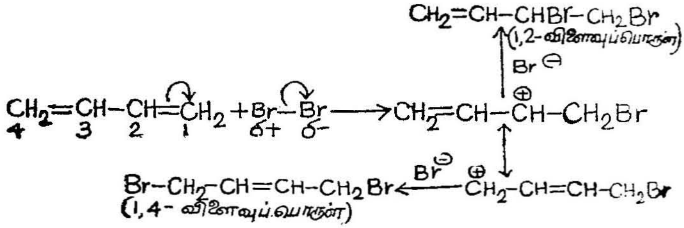
1, 4-விளைவுப் பொருள் [அமைப்பின் கடைக்கோடிக் கார்பன்களிடையே சேர்வதால் விளைவது]

இது போலவே, HCl *1,3* - டியூட்டாடையீனுடன் வினையாற்றிக் கீழுள்ள இரண்டு விளைவுப் பொருள்களைத் தருகிறது.

$$CH=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{H^{\oplus}Cl^{\ominus}} CH_2=CH-CH(Cl)-CH_3 \;(1,2) \;+\; CH_3-CH=CH-CH_2Cl \;(1,4)$$

இத்தகைய வினைகள் பலவற்றை ஆய்ந்ததில் இத்தன்மை ஒன்று விட்டொன்று இணைக்கப்பட்ட இரு இரட்டைப்பிணைப்பு அமைப்புகளின் பொதுவானதொரு பண்புதான் எனத் தெரியவருகிறது

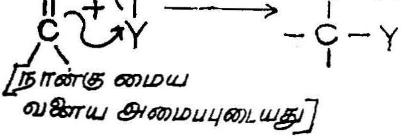
இதன் காரணம் என்ன? எலெக்ட்ரான் கவர் கூட்டு வினைகள் இருபடி நிகழ்ச்சிகள் என்றும், முதற்படியின்போது, திண்மை மிகுந்த கார்போனியம் அயனி உருவாகும் வகையில் இவை செயல்படுகின்றன என்றும் நாம் அறிவோம். இத் தத்துவத்தை *1,3* புயூட்டாடையீனுடன் புரோமின் சேரும் வினைக்குப் பொருத்தி உற்று நோக்குவோம் :



மேற்கண்டவாறு இவ் வியங்கு முறையின் முதற்படியில் $Br^{\oplus}$-ன் தாக்குதலால் விளையும் கார்போனியம் அயனி உடனிசைவால் நேர்மையாயின் C-2,C-4, ஆகிய இரண்டின்மீது சுமத்தக்கூடியதோர் அல்லைல் வகை (allyl type) கார்போனியம் அயனியாகும். வினையின் இரண்டாவது படியில் கருக்கவர் வினைப்பொருளான $Br^{\ominus}$, C-2, C-4, ஆகிய இரண்டில் எதையும் தாக்க வாய்ப்புண்டாதலால் 1, 2 மற்றும் 1, 4 ஆகிய இரு கூட்டு விளைவுப் பொருள்களும் கிடைக்கின்றன. பெரும்பாலும் 1, 4 விளைவுப் பொருள்களே 1, 2 விளைவுப் பொருள்களைவிட அதிக அளவில் விளைகின்றன; இங்கே விளைவுப் பொருள்கள் ஆற்றலியலைச் சார்ந்த கட்டுப்பாட்டுக்கு உட்பட்டிருப்பதால் இவ்விதம் இருக்கக்கூடும். 1, 4 விளைவுப் பொருள்களைக் கான்ஜுகேட், கூட்டுவிளைவுப் பொருள்கள் (conjugate addition products) என்றும் இத்தகைய வினைகளைக் 'கான்ஜுகேட்' கூட்டு வினைகள் (conjugate additions) என்றும் வழங்குவர்.

வளைய வழிமுறை (cyclic mechanism)

நாம் இதுவரை கண்ட இருபடி கார்போனியம் அயனி இயங்கு முறையைத் தவிர்த்து மற்றொரு வகை வழிமுறையும் ஆல்கீன்களின் சில கூட்டு வினைகளுக்கு உண்டு. **வளைய வழிமுறை** (cyclic mechanism) என வழங்கப்படும் இவ்வியங்கு முறையைக் கீழுள்ள வாறு சித்திரிக்கலாம்.



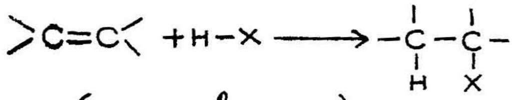
மேலே சித்திரிக்கப்பட்டுள்ள நான்கு மைய வளைய அமைப்புத் (four centered cyclic intermediate) தவிர 5 அல்லது 6 உறுப்புகளடங்கிய வளைய இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலைகளை (5 or 6-membered cyclic transition state) உடைய இயங்கு முறைகளும் உண்டு. இவ் வழிமுறைகளில் மின்முனைவுகொண்ட ஓர் இடைநிலைப் பொருள் (charged intermediate) இடைப்பட வேண்டிய

அவசியமில்லை.[1] ஆஸ்மியம் நான்காக்சைடை (Osmium tetroxide) உபயோகித்து இரட்டைப் பிணைப்புகளை ஹைடிராக்சில் ஏற்றும்[11] (Hydroxylation) வினைகளும், டீல்ஸ்-ஆல்டர்† (Diels-Alder) வினைகளும் இவ்வகையில் அடங்கும்.

முக்கிய வினைகள்

1. ஹைடிரஜன் ஹேலைடுகளின் சேர்ப்பு (Addition of Hydrogen Halides)

கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்புகளுக்கிடையே HF, HCl, HBr மற்றும் HI ஆகிய நான்கு ஹைடிரஜன் ஹேலைடுகளில் எதை வேண்டுமானாலும் சேர்ப்பு வினையில் ஈடுபடச் செய்யலாம்.



(X = F, Cl, Br, I)

இயல்பான வெப்பநிலையிலேயே ஹைடிரஜன் அயோடைடும், ஹைடிரஜன் புரோமைடும் வினையாற்றும்; ஹைடிரஜன் குளோரைடு வினையாற்ற, வெப்பநிலையை உயர்த்த வேண்டி இருக்கும். கார்பன்-கார்பன் முப்பிணைப்புகளும் மேற்கண்டவாறு எல்லா ஹைடிரஜன் ஹேலைடுகளுடனும் (ஒன்று அல்லது இரண்டு கிராம் மூலக்கூறுகளுடன் வினையாற்றும். முன்பே அறிந்தவாறு ஒன்றுவிட்டொன்று இணைக்கப்பட்ட இரு இரட்டைப் பிணைப்பு அமைப்புகள் (Conjugated dienes) வினைபடும்போது 1, 2, மற்றும் 1,4, ஆகிய இரண்டு வகைக் கூட்டுவிளைவுப் பொருள்களும் விளைய வாய்ப்புண்டு.

பொதுவாக, ஒலிஃபீன்களுடன் ஹைடிரஜன் ஹேலைடுகள் சேரும்போது எலெக்ட்ரான் கவர் இயங்குமுறையைப் (Electrophilic mechanism) பின்பற்றி, மார்கௌனிகாஃப் விதிமுறைப்படி நெறிப்படுத்தப்பட்ட கூட்டு விளைவுப்பொருள்களே கிடைக்கும். ஆனால், பெர்ஆக்சைடுகளின் முன்னிலையில் இயங்குமுறை தனி உறுப்புகள் இடைப்பட்ட இயங்குமுறையைப் (Free radical mechanism) பின்பற்றி, மார்கௌனிகாஃப் விதிமுறைக்கு மறுதலையான (Anti-Markownikoff) கூட்டு விளைவுப்பொருளைத் தரும். ஆனால், இம்மாற்றம் ஹைடிரஜன் புரோமைடின் சேர்ப்புக்கு

[1] அத்தியாயம் 1-ல் விவரிக்கப்பட்டதை நினைவு கூர்க.

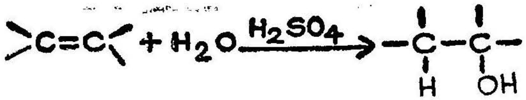
[11] அத்தியாயம் 5-ல்

† அத்தியாயம் 5-ல்

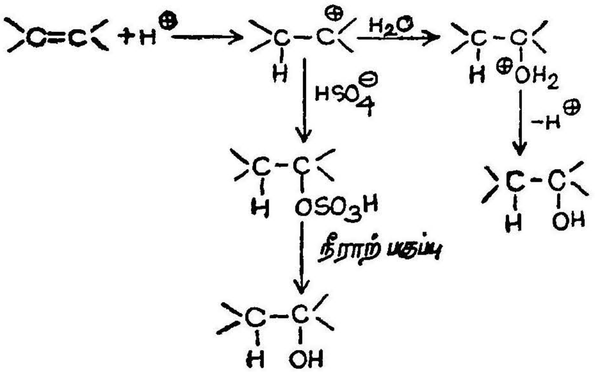
மட்டுமே பொருந்தும். இது பற்றிப் பிறகு விரிவாகப் பின் வருமோர்அத்தியாயத்தில் காணலாம்.

2. ஒலிஃபீன்களின் நீரேற்றம் (Hydration of Defins)

நீரைக்கொண்டு, அமிலவினை வேகமாற்றி ஒன்றின் முன்னிலையில். ஒலிஃபீன்களை எளிதில் நீரேற்றம் செய்யலாம்:



அமிலவினை வேகமாற்றியாகக் கந்தக அமிலமே பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது; HNO_3 போன்றவற்றையும் பயன்படுத்தலாம். இவ் வினையின் இயங்குமுறை வருமாறு:



ஹைட்ரஜன் ஹேலைடுகளை அமிலவினை வேகமாற்றிகளாகப் (H_2SO_4 போன்று) பயன்படுத்த இயலாது. ஏனெனில், ஹேலைடு அயனிகள், $HSO_4^{\ominus}$ போலல்லாமல், நீரைவிட வன்மை வாய்ந்த கருக்கவர் வினைப் பொருள்களாதலால் இடைநிலைக் கார்போனியம் அயனியை அடைய வன்மை குறைந்த கருக்கவர் வினைப்பொருளான நீருக்கும், ஹேலைடு அயனிக்கும் இடையில் நிகழும் போட்டியில் ஹேலைடு அயனிகளே பெரிதும் வென்று ஆல்கைல் ஹேலைடுகளை விளைவுப்பொருள்களாகத் தரும். மாறாக, $HSO_4^{\ominus}$ அயனிகள் நீரைவிட வன்மைகுறைந்த கருக்கவர் வினைப்பொருள்கள் என்பது மட்டுமன்றி, அவை விளைவிக்கும் ஆல்கைல் ஹைட்ரஜன் சல்பேட்டுகளும் (Alkyl hydrogen sulphates) எளிதில் நீராற்பகுக்கப் பட்டு ஆல்ககால்களைத் தரக்கூடியனவாகும்.

பெட்ரோலியத்தைப் (petroleum) பகுப்பதன் (cracking) மூலம் ஒலிஃபீன்களை எளிதில் பெறலாமாதலால், ஆல்ககால்களைப் பெரு

மளவில் தயாரிக்க இஃதொரு சிறந்த வழிவகையாகும். ஒலிஃபீன் களின் நீரேற்றம் மார்கௌனிகாஃப் விதிமுறைப்படி நெறிப் படுத்தப்பட்ட ஆல்ககால்களையே தரும். ஆனால், இம்முறையில் ஆல்ககால்களைத் தயாரிப்பதற்கு ஒரு வரம்பும் உண்டு. எடுத்துக் காட்டாக, இம்முறையில் ஐசோபுரோபைல் ஆல்ககாலைப் பெறலாம்; ஆனால், n-புரோபைல் ஆல்ககாலைப் பெறமுடியாது.

3. அசீட்டிலீன்களின் நீரேற்றம் (Hydration of Acetyllenes)

ஆல்கைன்களை (Alkynes) நீரேற்றம் செய்வதன் வாயிலாகக் கார்பனைல் சேர்மங்களைப் பெறலாம் :

$$-C\equiv C- \; + \; H_2O \xrightarrow{HgSO_4} -\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\overset{|}{C}=O$$

பாதரச உப்புகள் (mercuric salts) இவ் வினைகளின் வேகமாற்றிக ளாகப் பெரிதும் பயன்படுகின்றன. இவ் வினையின்போது நீரேற்றத்தால் விளையும் தொடக்க விளைவுப்பொருள் ஓர் ஈனா லாகும் (enol) ; பிறகு இது இயங்கு சம நிலையால் (tautomerisation) கார்பனைல் சேர்மமாகிறது.

எடுத்துக்காட்டு :

$$C_6H_5-C\equiv CH \xrightarrow[HgSO_4]{HgSO_4} \left[C_6H_5-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=CH_2 \right]$$

பீனைல் அசிட்டிலீன் ஈனால்

$$\downarrow$$

$$C_6H_5-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

அசெட்டோ பீனோன்

மார்கௌனிகாஃப் விதிமுறையைப் பின்பற்றி ஈனால் விளைவுப் பொருள் கிடைப்பதால் அசீட்டிலீனிலிருந்து மட்டுமே ஆல்டி ஹைடைப் (Aldehyde) பெறலாம் ; பதிலீடு செய்யப்பட்ட மற்ற அசீட்டிலீன்களெல்லாம் கீட்டோன்களையே (ketone) தரும். $R-C\equiv CH$ வகையைச் சேர்ந்த ஆல்கைன்கள் பெரும்பாலும் மீதைல் கீட்டோன்களைக் (methyl Ketones) கொடுக்கின்றன ; $RC\equiv CR'$ வகை அசீட்டிலீன்களிலிருந்து விளைவது ஒரு கலவை யாகவே இருக்கும்.

4. ஹைடிரோபோரேனேற்றம் வினை (Hydroboration)

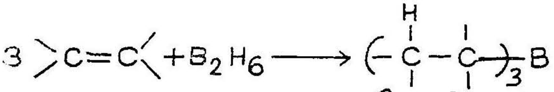
சமீபத்தில் அமெரிக்க வேதியியல் வல்லுநர் பேராசிரியர் பிரவுன் (H.C. Brown) அவர்களால் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட இவ்வினை கரிமச் சேர்மங்களின் தொகுப்பு முறைத் தயாரிப்பில் பயன்மிக்க தொன்றாகும். இருபோரேன் (Diborane) கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்புகளுடன் கூட்டு வினையாற்றி மூவால்கைல் போரேன்களைத் (Trialkyl Boranes) தருவதையே ஹைடிரோ போரேனேற்றம் வினை என்கிறோம்.

எடுத்துக்காட்டு:

$$\underset{\text{இருபோரேன்}}{(BH_3)_2} \xrightarrow{CH_2=CH_2} CH_3\text{-}CH_2\text{-}BH_2 \xrightarrow{CH_2=CH_2} (CH_3CH_2)_2BH \xrightarrow{CH_2=CH_2} (CH_3CA_2)_3B$$

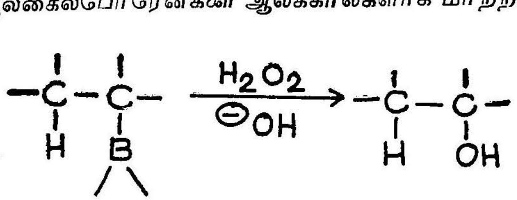
மூவிதைல் போரேன்
[Triethyl borane]

பொதுப்படையாக, இதைக் கீழுள்ளவாறு குறிப்பிடலாம்.



மூவால்கைல் போரேன்
(Trialkyl borane)

இவ்விதம் விளையும் மூவால்கைல் போரேன்களை எளிதில் வேறு பயன்மேம்பட்ட சேர்மங்களாக மாற்ற இயலும். எடுத்துக்காட்டாக, கார ஹைடிரஜன் பெர்ஆக்சைடுவை (alkaline H_2O_2) பயன்படுத்தி ஆல்கைல்போரேன்களை ஆல்ககால்களாக மாற்றலாம்:



சான்றாக,

$$(CH_3CH_2)_3B \xrightarrow[\ominus OH]{3H_2O_2} 3CH_3CH_2OH + B(OH_3)$$

மூவீதைல் போரேன்: ஈதைல் ஆல்ககால் போரிக் அமிலம்

எனவே, முடிவில், ஹைடிரோபோரேனேற்றம் வினை கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்புகளை நீரேற்றம் செய்து ஆல்ககால்களைத் தயாரிக்க உதவும் மற்றொரு முறையாகிறது. ஆனால், இங்கு விளையும் ஆல்ககால்கள் மார்கௌனிகாஃப் விதிமுறைக்கு மறுதலையாக நெறிப்பட்டவையாகும்.

எடுத்துக்காட்டு :

$$6\ CH_3-CH=CH_2 + B_2H_6 \longrightarrow {}_2(CH_3CH_2CH_2-B_3)$$

புரோபிலீன்

$$\downarrow H_2O_2,\ \overset{\ominus}{O}H$$

$$6\ CH_3-CH_2-CH_2-OH$$

n-புரோபைல் ஆல்ககால்

நேரடி நீரேற்ற (பக்கம் 187) வினையில் ஐசோபுரோபைல் ஆல்ககால் விளைவுப்பொருளாகக் கிடைத்தது என்பதை இங்கு நினைவு கூர வேண்டும்.

மேற்போக்காக நோக்கினால் இது மார்கௌனிகாஃப் விதிமுறைக்கு நேர்எதிர்மறை (anti-Markownikoff) போன்று தோன்றினாலும், ஊன்றிக் கவனித்தால் உண்மையில் ஹைடிரோபோரேனேற்றம் வினையும் மார்கௌனிகாஃப் விதிமுறைக்கு ஒப்பவே நிகழ்கிறது என்பது விளங்கும். ஹைடிரஜனைவிட போரான் (boran) ஓர் எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சிக் குறைவான (lesse electrone active) தனிமம் ஆதலால் $>B-H$ பிணைப்பு $>\overset{\oplus}{B}-\overset{\ominus}{H}$ என்று மின் முனைவு கொள்ளும். அதாவது இது $\overset{\oplus}{H}-\overset{\ominus}{X}$ என்ற மின் முனைவுக்கு நேர் எதிராகும். வினைப்பான்களின் மின் முனைவில் உள்ள இம்மறுதலையால்தான் ஹைடிரோபோரேனேற்றம் வினையில் விளையும் ஆல்ககால், மார்கௌனிகாஃப் விதிமுறைக்கு நேர் எதிர் மறையாக அமைகிறது. ஆனால், நெறிப்படுதலை நிர்ணயிக்கும் இயங்கு முறையின் முதற்படியில் போரானும் ஹைடிரஜனும் கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பிற்கிடையே சேருவது உண்மையில் மார்-கௌனிகாஃப் விதிமுறையைப் பின்பற்றியே ஆகும்.

H_2SO_4 போன்ற அமில வினைவேகமாற்றியைப் பயன்படுத்திக் கார்பன் - கார்பன் இரட்டைப்பிணைப்புகளை நீரேற்றம் செய்து அடைய முடியாத இயல்பான (normal) அல்லது கடைமுடிவு (terminal) ஆல்ககால்களை ஹைடிரோபோரேனேற்றம் வினைமூலம் எளிதில் பெறலாம்.

இவ் வினையின் ஊடகமாக 'டெட்ராஹைடிரோஃபியூரான்' (tetrahydrofuran) அல்லது 'டைகிலைம்' (Diglyme) போன்ற ஈதர் வகைக் (ethereal) கரைப்பான்கள் பொதுவாகப் பயன்படுத்தப் படுகின்றன. செய்முறையில் ஆல்கைல் போரேன்களைத் தனியாகப் பிரித்தெடுக்காமல் அதே வினைக்குடுவையில் கார ஹைடிரஜன் பெர் ஆக்சைடுடன் வினையாற்றச் செய்து ஆல்ககாலைப் பெறுவர்.

மூவால்கைல் போரேன்களின் மற்ற வினைகள்

(i) நீர்த்த அமிலங்களின் துணைகொண்டு ஆல்கைல் போரேன்களை நீராற்பகுத்தால் ஒத்திசைவான ஆல்கேன்கள் விளைகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு :

$$(CH_3CH_2CH_2)_3B + 3H_2O \xrightarrow{H^{\oplus}} 3CH_3CH_2CH_3 + B(OH)_3$$

இம்முறை $>C=C<$ களை $>\underset{H}{C}-\underset{H}{C}<$ களாக ஒடுக்க ஒரு மாற்று வழிவகை என்பதைக் காணலாம்.

(ii) கார வெள்ளி நைட்ரேட் Calkaline $AgNo_3$)மூவால்கைல் போரேன்களை ஓர் இணைப்பு வினையில் (coupling reaction) ஈடுபடுத்துகிறது. எடுத்துக்காட்டு :

$$6CH_3-\underset{CH_3}{C}=CH_2 + B_2H_6 \longrightarrow 2\,[\,(CH_3)_2CHCH_2\,]_3B$$

ஐசோடியூடிலீன்

$$\xrightarrow{AgNo_3,\ NaOH} 3CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{CH}}-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{CH}-CH_3$$

2, 5 – இரு மீதைல் ஹெக்சேன்
[2,5-Dimethyl hexane]

5. ஹைடிராக்சிலேற்றம் வினைகள் (Hydroxylation Reactions)

ஒலிஃபீன்களின் ஹைடிராக்சில் தொகுதி ஏற்றத்தைக் கோட்பாட்டியலாக (hypothetically) HO-OH (ஹைடிரஜன் பெர் ஆக்சைடு)வின் சேர்ப்பாகக் கருதலாம்.

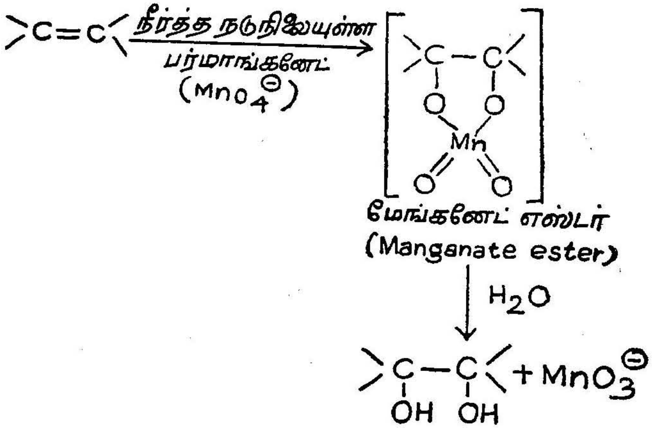
$$>C=C< + HO-OH \longrightarrow -\underset{OH}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}-$$

கிளைக்கால்
(glycol)

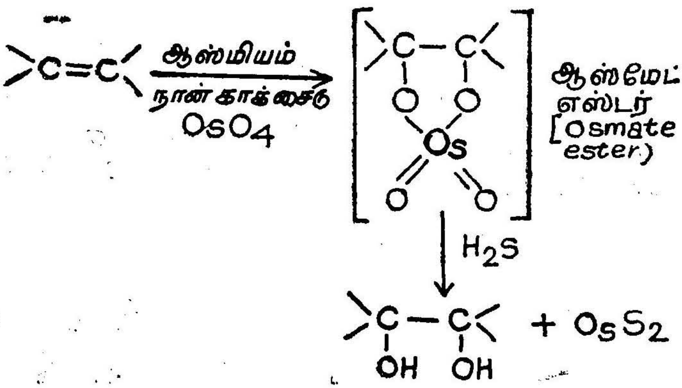
மேலே காட்டியபடி விளைவுப்பொருள் ஒரு கிளைக்கால் (Glycol) ஆகும். செய்முறையில் இவ் வினையை ஹைடிரஜன் பெர்

ஆக்சைடை வினைப்பொருளாகப் பயன்படுத்தி நிகழ்த்த இயலாது ஏனெனில், ஹைடிரஜன் பெர் ஆக்சைடு ஒலிஃபீன்களுடன் நேரிடையாக வினைப்படுவதில்லை. ஆனால், கீழ்க்காணும் மூன்று வினைப்பொருள்களைக் கொண்டு கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்புகளை ஹைட்ராக்சிலேற்றம் (Hydroxylation) செய்யலாம்.

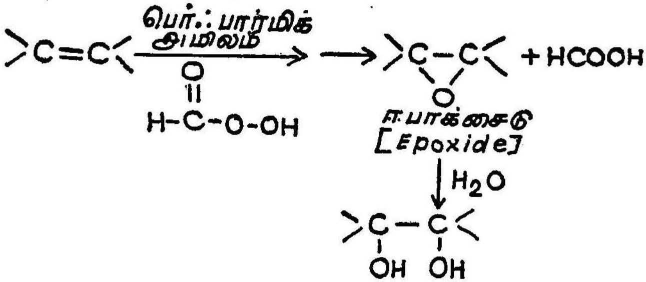
(i) **பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்** (Potassium permanganate)



(ii) **ஆஸ்மியம் நான்காக்சைடு**:(Osmium tetraoxide)

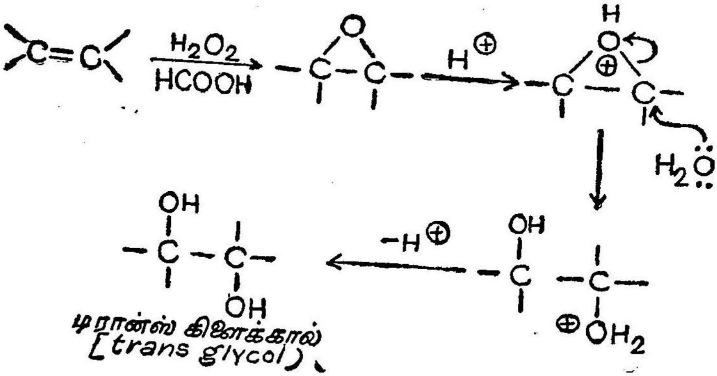


(iii) பெர் அமிலங்கள் (Per acids) :



பர்மாங்கனேட் மற்றும் ஆஸ்மியம் நான்காக்சைடு இவற்றின் மூலம் விளையும் கூட்டுப் பொருள்கள் OH தொகுதிகள் இரண்டும் மூலக்கூறின் ஒரே பக்கமாய் அமைந்த 'சிஸ்' (Cis) கிளைக்கால்களாகும். அதாவது இவ் விரண்டு வினைப்பொருள்களாலும் நிகழ்த்தப்படும் ஹைடிராக்சிலேற்ற வினை முப்பரிமாணப் போக்காக, வினைப்பானின் இரண்டு பகுதிகளும் ஒரே பக்கத்தில் சேர்க்கப் படும் சிஸ் கூட்டு (cis addition) வினையாகும்.

மாறாக, பெர்ஃபார்மிக் (performic) அமிலத்தைப் பயன்படுத்தி நிகழ்த்தப்படும் வினை, ஹைடிராக்சில் தொகுதிகளை எதிர்ப்புறங்களில் (trans) இணைக்கிறது. இதைக் கீழ்க்காணுமாறு விளக்கலாம் :

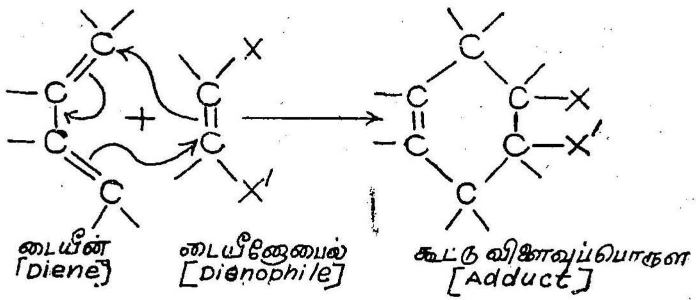


மேலே காட்டியவாறு இடைநிலை ஈபாக்சைடின் (epoxide) நீராற் பகுப்பு ஒரு S_N^2 வினையாதலால் ஒரு ஹைடிராக்சில் தொகுதி ஒரு புறத்திலும், மற்றொன்று எதிர்ப்புறத்திலும் அமைந்த 'டிரான்ஸ்' (trans) கிளைக்கால் விளைகிறது. விரும்பினால் ஹைடிரஜன் பெர்

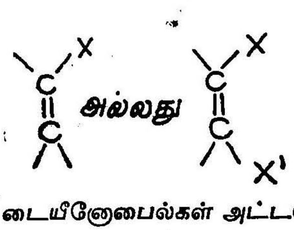
ஆக்சைடும் ஃபார்மிக் அமிலமும் கலந்த ஒரு கலவையைப் பெர்ஃபார்மிக் அமிலத்திற்குப்பதில் இவ் வினைகளில் பயன்படுத்தலாம்.

6. டீல்ஸ்-ஆல்டர் வினை (Diels-Alder Reaction)

ஆறு உறுப்புகள் கொண்ட வளைய ஆல்கீன்களைத் (Six membered ring alkenes) தயாரிக்க இது ஒரு சிறந்த வழிவகை யாகும். இதை **டீல்ஸ்-ஆல்டர் டையீன் தொகுப்பு வினை** (Diels-Alder diene synthesis) என்றும் வழங்குவர். இவ் வினையில் பொருத்தமாகப் பதிலீடு செய்யப்பட்ட ஒரு கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப்பிணைப் பானது ஒன்றுவிட்டு ஒன்று இணைக்கப்பட்ட இரு இரட்டைப் பிணைப்பு அமைப்பு ஒன்றுடன் (Conjugated diene system) **1,4**-வகையில் கூட்டு வினையாற்றி ஆறு உறுப்புகள் கொண்டதொரு வளைய ஆல்கீனைத் தருகிறது.



இவ் வினையில் பங்கேற்கும் இரட்டைப்பிணைப்புச் சேர்மத்தை **டையீனோபைல்*** (dienophile) என்றும் வளைய ஆல்கீன் விளைவுப் பொருளை டீல்ஸ்-ஆல்டர் ஆடக்ட்** (aduct) என்றும் வழங்குவர்.



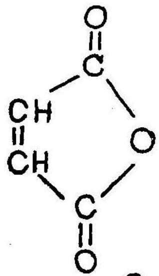
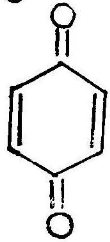
பெரும்பாலான டையீனோபைல்கள் கீழ்க்காணும் வகைகளைச் சேர்ந்தவை : X, X′ தொகுதிகள் CHO, COR, COCH, COCl, CN, NO_2 போன்றதோர் எலெக்ட்ரான் கவரும் தொகுதியாக இருத்தல் வேண்டும். சில முக்கிய டையீனோபைல்கள் அட்டவணை 5.2-ல் தரப்பட்டுள்ளன.

* டையீன் கவர் வினைப்பொருள்

** டீல்ஸ்-ஆல்டர் கூட்டு வினைவும் பொருள்

அட்டவணை 5.2

வினைத்திறன் மிக்க சில டையீனோபைல்கள்

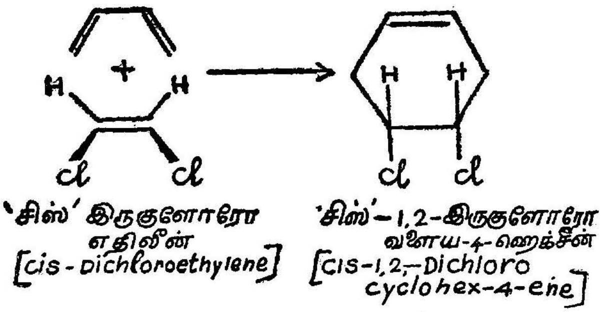
பெயர்	ஃபார்முலா' (Formula)
அக்ரைலோ நைட்ரைல் (Acrylonitrile)	$CH_2=CH—CN$
அக்ரோலின் (Acrolein)	$CH_2=CH—CHO$
குரோடோனால்டிஹைடு (Crotonaldehyde)	$CH_3—CH=CH—CHO$
ஈதைல் அக்ரைலேட் (Ethyl acrylate)	$CH_2=CH—COOEt$
சின்னமிக் அமிலம் (Cinnamic acid)	$C_6H_5—CH=CH—COOH$
மலியீக் அன்ஹைடிரடு (Maleic anhydride)	
பாரா பென்சோகுயினோன் (P-Benzoquinone)	

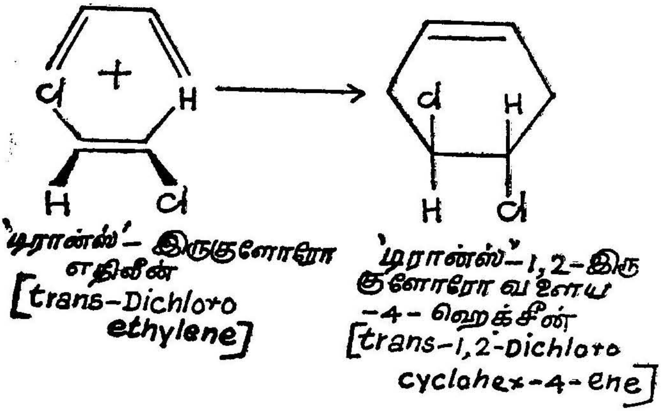
டையீன்களை வினைத்திறனேற்ற வேண்டிய (ACTIVATION) அவசியமில்லை. பெரும்பாலும் அனைத்து ஒன்றுவிட்டு ஒன்று இணைக்கப்பட்ட டையீன்களும் இவ் வினையில் ஈடுபடும் டீல்ஸ்—ஆல்டர் வினை எளிதில் நிகழக்கூடியதும், பரந்த செயல்பரப்புடைய பொதுவானதொரு வினைவகையுமாகும்.

சேணிலை வேதியியல் (Stereochemistry)

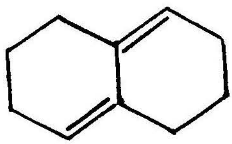
டீல்ஸ்-ஆல்டர் வினைகள் தன்முறைச்சார்புடைய முப்பரிமாணப்போக்குக் கொண்டவையாகும் (stereospecific).

எடுத்துக்காட்டுகள் :



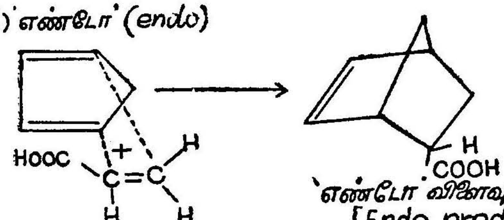


மேற்கண்டவாறு 'சிஸ்' டையீனோபைல் 'சிஸ்' விளைவுப்பொருளைத் தருகிறது ; 'டிரான்ஸ்' டையீனோபைல் 'டிரான்ஸ்' விளைவுப் பொருளைத் தருகிறது. ஆகவே, டையீனோபைலைச் சார்ந்தமட்டில் இஃதொரு 'சிஸ்' கூட்டு வினையாகும். அன்றியும் டையீன் மூலக் கூறு மேலே காட்டியவாறு, ஒரு 'சிஸ்யாய்டு' வச வடிவமைப்பை (cisoid conformation) வினையின் போது பெறக்கூடியதாகவும் இருத்தல் வேண்டும். ஏனெனில், கீழே உள்ளது போன்று,



டையீனது ஒரு 'டிரான்சாயிட்' (transoid) வசவடிவமைப்பில் மூலக்கூறு வடிவமைப்பு உள்ளிட்டதொரு குணத்தால் அடைக்கப் பட்டு விட்டால் வினையே நிகழ்வதில்லை. டையீன் ஒரு வளைய டையீனாக இருந்து, டையீனோபைல் சமச் சீரற்ற (unsymmetrical) ஒன்றாக இருந்தால் வினை பின்னே சித்திரித்துள்ளவாறு 'எக்சோ' மற்றும் எண்டோ (exo and endo) எனப்படும். இரண்டு வகைகளில் நிகழலாம்.

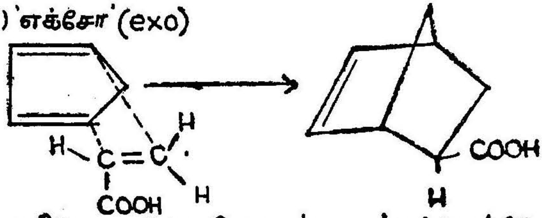
(i) 'எண்டோ' (endo)



(டையீனோபைலின் பரிமாணம் மிக்க பகுதி வளையத்தின் அடியில் வருதல்)

'எண்டோ' விளைவுப் பொருள [Endo product]

(ii) 'எக்சோ' (exo)



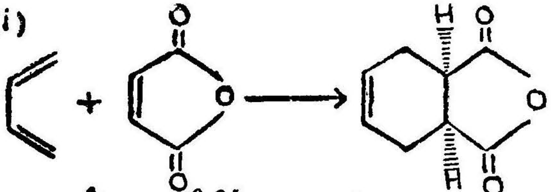
[டையீனோபைலின் பரிமாணம் குறைந்த பகுதி வளையத்தின் அடியில் வருதல்.]

'எக்சோ' விளைவுப்பொருள் [Exo product]

பெரும்பாலும் சேர்ப்பு எண்டோ' வழிமுறையே நிகழ்கிறது.

மற்றெந்த வழியிலும் பெறுவதற்குக் கடினமான சிக்கலான பல முக்கியச் சேர்மங்களை டீல்ஸ் ஆல்டர் வினையின் மூலம் எளிதில் பெறலாம். கீழ்க்காணும் சில எடுத்துக்காட்டுகள்] இதை விளக்குவன வாகும்.

(i)

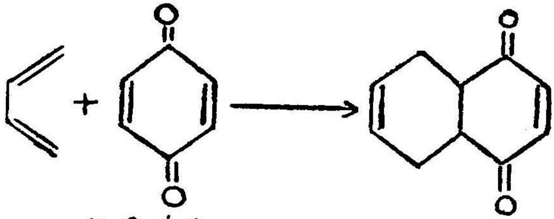


பியூட்டாடையீன்

மலீயிக் அன்ஹைடிரைடு (Maleic anhydride)

'சிஸ்'—Δ^4—நால்ஹைடிரோ தேலிக் அன்ஹைடிரைட் [cis—Δ^4—Tetrahydrophthalic anhydride]

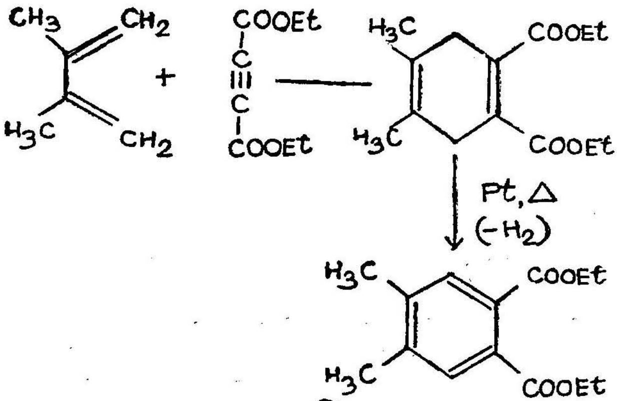
ii



p-பென்சோ-குயினோன் (p-Benzoquinone)

5.8,9,10-நால்ஹைடிரோ-1,4-நேப்தகுயினோன் [5,8.9 10-Tetrahydro-1,4-naphthaquinone]

(iii)



இரு ஈதைல 4 5-இருமீதைல் தேலேட் [Diethyl-4,5,dimethyl-phthalate]

டீல்ஸ்-ஆல்டர் வினை மூலம் அலிபேட்டிக் சேர்மங்களிலிருந்து அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள் தயாரிக்கப்படுவதை இறுதி எடுத்துக் காட்டு விளக்குகிறது.

6. நிறைவுருக் கார்பனிடத்தே நிகழும் கருக்கவர் கூட்டு வினைகள்

(Nucleophilic Additions to Unsaturated Carbon)

கார்பனைல் சேர்மங்களில் கூட்டு வினைகள் (Addition Reactions of Carbonyl Compounds)

கார்பன்-கார்பன் இரட்டை அல்லது முப்பிணைப்புகளின் தனிச்சிறப்பான வினைகள் எலெக்ட்ரான் கவர் கூட்டு வினைகள் என்பதை முந்திய அத்தியாயத்தில் கண்டோம். மேலும், கருக் கவர் வினைப்பொருள்களுடன் கார்பன்-கார்பன் பல்பிணைப்புகள் சாதாரணமாக வினைபடுவதேயில்லை என்றும், ஆனால் CHO, $\overset{O}{\overset{\|}{C}}$-R, NO_2, CN போன்ற எலெக்ட்ரான் கவரும் தொகுதிகளை இவற்றிற்கு அடுத்தாற்போல் இணைத்தால் (Conjugate) ஒலிஃபீன்களும் கருக்கவர் வினைத்தாக்குதலுக்கு (Nucleophilic attack) உட்படும் என்றும் கண்டோம்.[1] பொதுவாக,

$$>C{=}O,\ >C{=}N{-},\ {-}C{\equiv}N$$

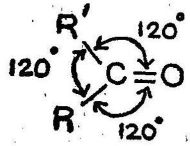
போன்ற கார்பன்-மாற்றணு பல் பிணைப்புகள், (Carbon hetero multiple bonds) கருக்கவர் வினைப்பொருள்களுடன் எளிதில் வினையாற்ற வல்லவையாகும். குறிப்பாக, ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் போன்ற கார்பனைல் சேர்மங்களின் தனிச்சிறப்பான வினைகள் கருக்கவர் கூட்டு வினைகள் என்றே கூறலாம். இதன் காரணத்தைப் பின் வருமாறு விளக்கலாம்.

கார்பனைல் தொகுதி (The Carbonyl Group)

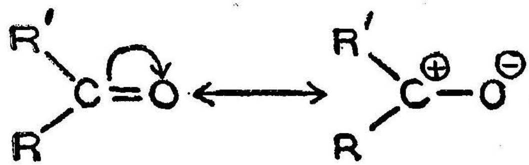
கார்பனைல் கார்பன் sp^2 வகை இனக்கலப்படைந்த ஆர்பிட்டல்களை (hybrid orbitals) பயன்படுத்தி ஆக்சிஜன் உட்பட மூன்று அணுக்களுடன் பிணைப்பில் ஈடுபட்டுள்ளது. இம்மூன்று பிணைப்பு

[1] அத்தியாயம் 5-ல் விவரித்ததை நினைவு கூர்க.

களும் கீழுள்ளவாறு 120° ஒன்றுக்கொன்று தள்ளி அமைந்தன வாகும். கார்பனின் மீதமுள்ள ஒரு p வகை ஆர்பிட்டலும் ஆக்சிஜனின் ஒரு p ஆர்பிட்டலும் கலந்து (overlap) இவற்றி டையேயொரு π- வகைப்பிணைப்பை உருவாக்குகின்றன. ஆகவே, கார்பனைல் தொகுதியில் உள்ள கார்பன்-ஆக்சிஜன் அணுக்கள், கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப்பிணைப்பைப் போன்றே, ஓர் இரட் டைப்பிணைப்பால் (ஒரு σ வகைப் பிணைப்பும் ஒரு π வகைப் பிணைப்பும் கொண்ட இரட்டைப் பிணைப்பால்) இணைக்கப்பட்டி ருக்கின்றன.

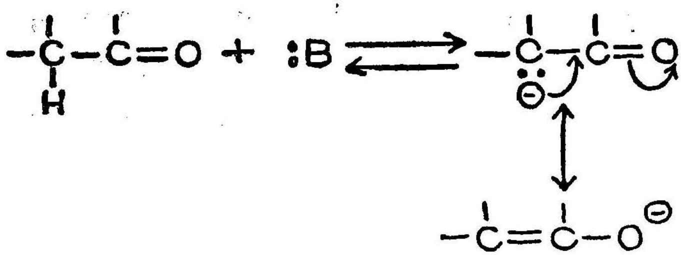


ஆனால், இங்குள்ள ஒரு முக்கிய வேறு பாட்டை நாம் கவனிக்கவேண்டும். அதாவது, கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பைப் போலன்றி, கார்பனைல் தொகுதியிலுள்ள இரட் டைப் பிணைப்பின் எலெக்ட்ரான்கள், எலெக்ட் ரான் கவர் ஆற்றலில் வெகுவாக வேறுபட்ட இரண்டு அணுக்க ளால் பகிரப்பட்டுள்ளன. இதன் விளைவாகக் கார்பனைல் தொகுதி கீழ்க்காணுமாறு மின்முனைவு கொள்ளும் :

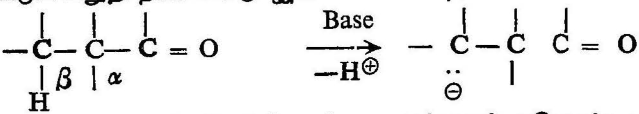


அதாவது, கார்பனைல் கார்பன் எலெக்ட்ரான் குறைவுடைய தாகவும், ஆக்சிஜன் எலெக்ட்ரான் மிகைவுடையதாகவும் அமை யும். ஆகவே, கார்பனைல் தொகுதி, கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பிலுள்ளதற்கு மாறாக, கருக்கவர் வினைப்பொருள்கள் தாக்குவதற்கு ஏற்றதாக அமைகிறது.

அன்றியும், கார்பனைல் தொகுதி அதன் α-கார்பனில் இணைக்கப் பட்டிருக்கும் α-ஹைடிரஜனின் அமிலத்தன்மையைக் கூட்டக் கூடிய வல்லமையும் கொண்டது. ஏனெனில், தகுந்ததொரு காரத்தைக் கொண்டு α-ஹைடிரஜனைப் புரோட்டானாக வெளி யேற்றினால் விளையும் கார்பேன் அயனி (Carbanion) உடனிசைவு விளைவால் திண்மையுறும் :



கார்பனைல் தொகுதி பொருத்தமாகப் பக்கத்தில் இருப்பதால்தான் இத்தகைய உடனிசைவுத் திண்மை (Resonance stabilisation) கிட்டுகிறது. β அல்லது γ-ஹைடிரஜன்கள் புரோட்டான்களாக வெளியேற்றப்பட்டால் விளையும் கார்பேன் அயனிகளுக்குஉடனிசைவால் பெறப்படும் உறுதி நிலைப்பாடு இல்லையென்பதைக் காணலாம்.

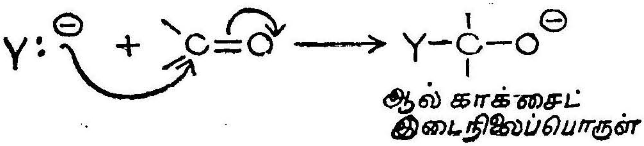


எனவே α- ஹைடிரஜன்களைப் போன்று அவற்றைப் புரோட்டான்களாக வெளியேற்றுவது எளிதன்று.

கார்பனைல் தொகுதியின் அனைத்து வினைகளையும் மேற்கண்ட இரு காரணக் கூறுகளையும் கொண்டு விளக்கலாம்.

இயங்கு முறைகள்

கார்பனைல் சேர்மங்களின் கருக்கவர் கூட்டு வினைகள் கார, அமில இரு சூழ்நிலைகளிலுமே இரு படிகளில் நிகழ்வதாகக் கருதலாம். காரச் சூழ்நிலைகளில், இயங்கு முறையின் முதற்படியில் கருக்கவர் வினைப்பொருள் கார்பனைல் கார்பனைத் தாக்கி இடைநிலை ஆல்காக்சைட் (alkoxide) எதிர்மின் அயனி ஒன்றைத் தருகிறது. இரண்டாவது படியில் இவ் வயனி ஒரு புரோட்டானுடன் இணைவதன் மூலம் கூட்டு வினை முற்றுப் பெறுகிறது :

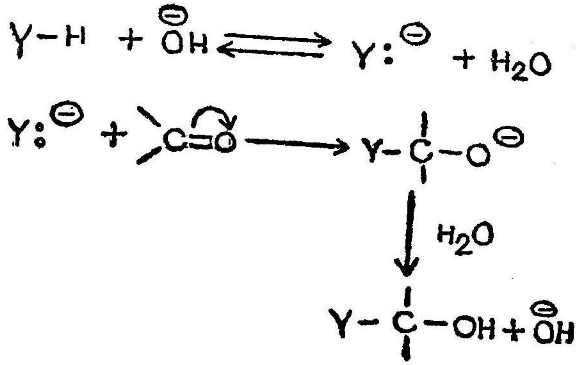




இப் படிகள் நிகழும் முன்னர்க் காரச் சூழ்நிலைகளில், பொதுவாகக் கார வினைவேக மாற்றிகள், வினைப்பொருள்களிலிருந்து அமிலத்

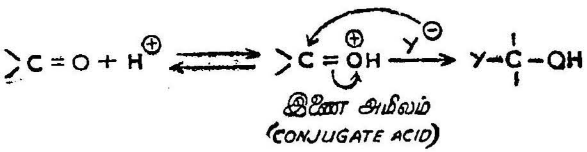
தன்மையுள்ள ஒரு α ஹைடிரஜனைப் புரோட்டானாக நீக்கி முதலில் வன்மை வாய்ந்ததொரு கருக்கவர் வினைப்பானை (nucleophile உண்டாக்க வல்லவை. இவ்விதம் உண்டாக்கப்பட்ட கருக்கவர் வினைப்பான் அடுத்து மேற்கண்டவாறு தாங்கி மூலக்கூறுடன் வினைபுரிந்து கூட்டுப்பொருளைத் தரும்.

எடுத்துக்காட்டாக,



மேலே சித்திரித்துள்ளவாறு வினை முடிவில் கார வினைவேக மாற்றியானது மீண்டும் உண்டாக்கப்படுவதைக் காணலாம்.

மாறாக, அமிலச் சூழ்நிலைகளில், கார்பனைல் ஆக்சிஜனுடன் ஒரு புரோட்டான் இணைவதன் மூலம், கருக்கவர் வினைப்பொருளை நோக்கிக் கார்பனைல் கார்பனின் செயலாண்மை அதிகரிக்கப்படுகிறது.



வினைத்திறன் (Reactivity)

கருக்கவர் கூட்டு வினைகளின்போது கார்பனைல் சேர்மங்களின் வினைத்திறன், பொதுவாக, கீழ்க்காணும் வரிசை முறையில் அமைந்துள்ளது:

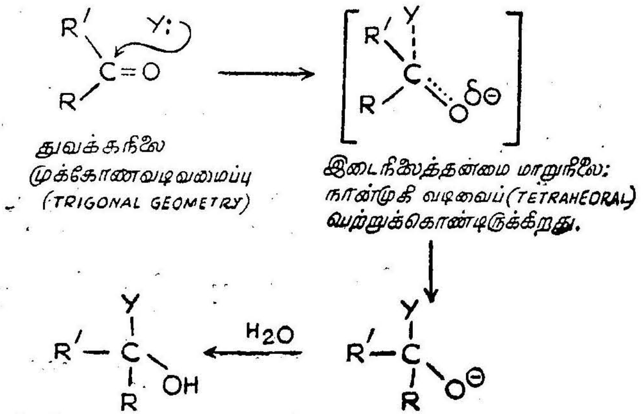
$$H_2C=O > RCHO > ArCHO > R_2C=O > Ar_2\ C=O$$

இதற்கான அறிவார்ந்த விளக்கம் (rationalisation) பின் வருமாறு:

(i) **மின்சார் விளைவு :** ஃபார்மால்டிஹைடை (formaldehyde) H–CHO, ஓர் அளவுகோலாகக் கொண்டு, அதிலுள்ள ஹைடிரஜ

னுக்குப் பதில் ஆல்கைல் தொகுதிகளைப் பதிலீடு செய்தால், எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவின் மூலம் அவை எலெக்ட்ரான்களைக் கார்பனைல் கார்பனை நோக்கி உந்தும்; இதன் விளைவாகக் கார்பனைல் கார்பனிடத்தே எலெக்ட்ரான் செறிவு, ஃபார்மால்டிஹைடுடன் ஒப்புநோக்கும்போது, அதிகமாகும். எனவே, அலிபேட்டிக் ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்கள் இவற்றில் உள்ள கார்பனைல் கார்பனின் வினைத்திறன் (கருக்கவர் வினைப் பொருளை நோக்கி) குறையும். அரோமேட்டிக் தொகுதியும் உடனிசைவு விளைவால் எலெக்ட்ரான்களைக் கார்பனைல் கார்பனை நோக்கி வழங்குமாதலால் அரோமேட்டிக் ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்கள் இவற்றின் வினைத்திறனும் ஃபார்மால்டிஹைடின் வினைத்திறனைவிடக் குறைவாகவேயிருக்கும்.

(ii) **கொள்ளிட விளைவு :** இடம் பெரிது அடைக்கின்ற ஆல்கைல் அல்லது ஆரைல் தொகுதிகளைக் கார்பனைல் கார்பனிடத்தே இணைத்தால், கொள்ளிட விளைவாக இவை கருக்கவர் வினைப் பொருள்கள் கார்பனைல் கார்பனை நோக்கி வினையாற்ற அணுகுவதைத் தடுக்கும். ஆகவே, ஃபார்மால்டிஹைடை விட மற்ற ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் கருக்கவர் கூட்டு வினைகளின் போது வினைத் திறன் குன்றியே செயல்படும். இதுபற்றி மேலும் அறிய இதற்கான இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையை உற்றுநோக்க வேண்டும்.

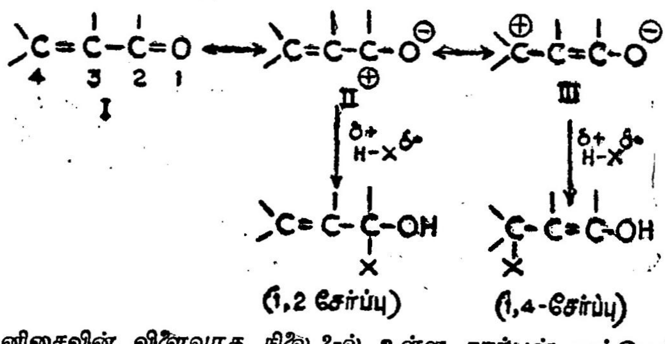


மேலே காட்டியவாறு வினையின் தொடக்க நிலையில், கார்பனைல் கார்பன் மூன்று அணுக்களோடு இணைபட்டதாய் முக்கோண (Trigonal) வடிவமைப்பைக் கொண்டிருக்கிறது. ஆனால், இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையில் மேலும் ஓர் அணுவுடன் பிணைபட்டு நான்முகி (tetrahedral) வடிவமைப்பைப் பெறுகிறது. எனவே,

ஒப்புநோக்காக, வினைப்பொருளில் இருந்ததைவிட இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையில் கார்பன் அருகே இடநெருக்கடி அதிகரிக்கிறது. குறிப்பாக R′ R ஆகிய தொகுதிகள் இடம் பெரிது அடைக்கின்ற தொகுதிகளாக இருப்பின் இந்த நெருக்கடியின் விளைவு கடுமையாகவே இருக்கும். ஆகவே, ஃபார்மால்டிஹைடிலுள்ள இரண்டு ஹைட்ரஜன்களில் ஒன்றை, மற்ற ஆல்டிஹைடுகளிலுள்ளதுபோல், பரிமாணம் அதிகமுள்ள R தொகுதியால் பதிலீடு செய்தால், கொள்ளிடத் தடுப்பால் ஓரளவுக்காவது வினைவேகம் குறையும். கீட்டோன்களில் உள்ளது போன்று ஃபார்மால்டிஹைடின் இரண்டு ஹைட்ரஜன்களையுமே ஆல்கைல் அல்லது ஆரைல் தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்தால் கொள்ளிடத் தடுப்பு முன்னிலும் அதிகரித்து வினை நிகழ்வது மேலும் மந்தமாகும். எனவே தான், ஆல்டிஹைடுகளை விடக் கீட்டோன்களின் வினைத்திறன் குறைவாயுள்ளதைக் காண்கிறோம்.

α,β-நிலைகளில் நிறைவுறாத ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்களோடு நிகழும் கூட்டு வினைகள் (Additions to α,β-unsaturated aldehydes and ketones)

ஒன்றுவிட்டொன்று இணைக்கப்பட்ட டையீன்கள் போலவே α β-நிலைகளில் நிறைவுறாத கார்பனைல் சேர்மங்களும் 1,2 அல்லது/ மற்றும் 1,4 வகை கூட்டு வினைகளில்[1] ஈடுபடுகின்றன. பொதுவாக α,β-நிலைகளில் நிறைவுறாத கார்பனைல் சேர்மங்களைக் கீழ்க்காணும் மூன்று கூட்டமைப்புகளைக் கொண்ட ஓர் உடனிசைவுக் கலப்பாகக் (resonance hybrid) கருதலாம்.



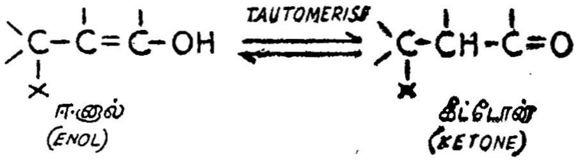
(1,2 சேர்ப்பு) (1,4-சேர்ப்பு)

உடனிசைவின் விளைவாக நிலை 2-ல் உள்ள கார்பன் மட்டுமன்றி நிலை 4-ல் உள்ள கார்பனும் நேர்மின் சுமையை ஏற்பதைக் காண்கின்றோம். ஆகவே, கடும் வினைப்பொருளின் (Addendum) கருக்கவர்பகுதி நிலை 2-ல் உள்ள கார்பனைத் தாக்கி வினையாற்றினால்

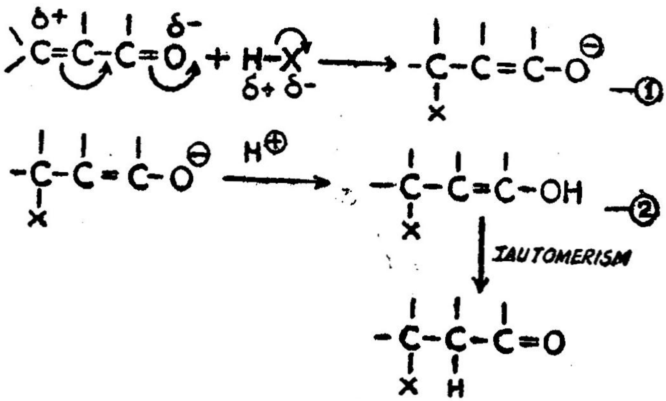
[1] அத்தியாயம் 5-ல் விவரித்ததை நினைவு கூர்க.

1, 2 கூட்டுப் பொருளும் (1,2 Addition product) நிலை 4-ல் உள்ள கார்பனைத்தாக்கி வினையாற்றினால் 1,4 கூட்டுப் பொருளும் (1, 4 Or conjugate addition product) கிடைக்கும். ஒரு குறிப்பிட்ட வினையில் எவ்வகைச் சேர்ப்பு நிகழும் என்பது கூடும் வினைப் பொருள், கார்பனைல் சேர்மம் ஆகிய இரண்டின் கட்டமைப்பைப் பொறுத்தது. இரண்டில் ஏதாவது ஒன்றின் கட்டமைப்பாவது கொள்ளிடத்தடுப்புக்கு வகை செய்வதாக இருந்தால் 1,4-சேர்ப்புச் சாதகமாக நிகழும்.

மேலும், 1, 4-சேர்ப்பின்போது கிடைக்கும் ஈனால் (enol), தொடக்க விளைவுப்பொருள்கள் பெரும்பாலும் தானாகவே இயங்கு சமநிலை மாற்றமடைந்து திண்மை அதிகமான கீட்டோன்களையே இறுதிவிளைவுப் பொருள்களாகத் தரும் :



ஆகவே, மொத்த விளைவை ஒருங்கே இணைத்து நோக்கின் α, β-நிலைகளில் நிறைவுறுத கார்பனைல் சேர்மங்களின் 1, 4-கூட்டு வினை, முடிவில் ஒரு 3, 4 கூட்டுவினை என்பது புலப்படும். மற்றொரு கண்ணோட்டத்தில், இது கார்பனைல் தொகுதி போன்றதோர் எலெக்ட்ரான் கவரும் தொகுதியை அடுத்தாற்போல் கொண்ட



கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்புகளின் கருக்கவர் கூட்டு வினையாம்.

முக்கிய வினைகள்

1. ஹைடிரஜன் சயனைடு சேர்ப்பு: சயனோ ஹைடிரின் உருவாக்கம் (Addition of Hydrogen Cyanide : Cyanohydrin Formation)

காரச் சூழ்நிலைகளில், ஹைடிரஜன் சயனைடு பல ஆல்டி (Cyanohydrins) ஹைடுகளுடனும் கீட்டோன்களுடனும் சேர்ந்து சயனோஹைடிரின்களைத் தருகிறது.

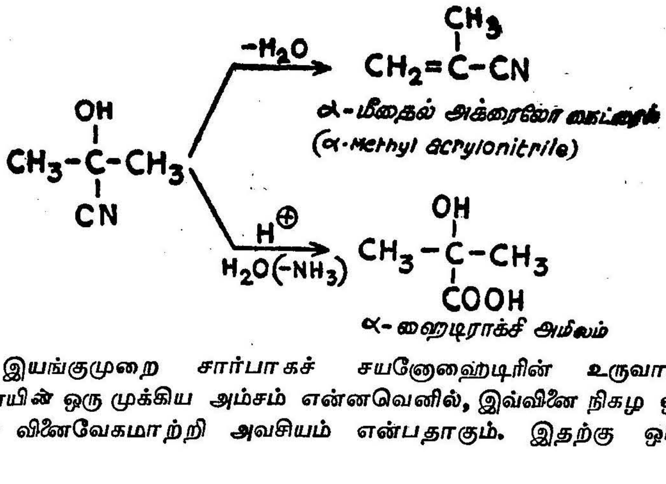
எடுத்துக்காட்டு :

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 + H\text{-}CN \xrightleftharpoons{\text{காரம்}} CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CN}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-CH_3$$

அசெட்டோன் — அசெட்டோன் சயனோஹைடிரின் (Acetone cyanohydrin)

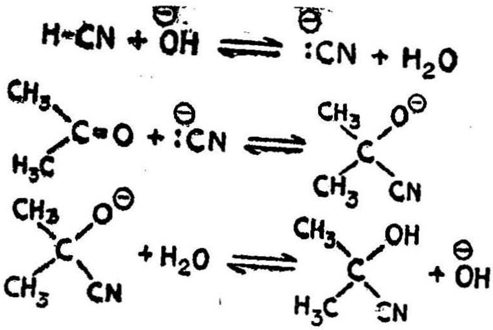
இவ்விதம் கிடைக்கும் சயனோஹைடிரின்கள் மற்ற முக்கியச் சேர்மங்களாக மாற்றப்படக்கூடிய பயனுள்ளதொருவகை இடைநிலைச் சேர்மங்களாகும். சான்றாக, அவற்றை நீராற்பகுத்து α-ஹைடிராக்சி அமிலங்களாகவும் (α-hydroxy acids), நீரை நீக்கி α, β-நிலைகளில் நிறைவுறாத நைட்ரைல்களாகவும் (α,β-Unsaturated nitrilcs) மாற்றலாம்.

எடுத்துக்காட்டு :



இயங்குமுறை சார்பாகச் சயனோஹைடிரின் உருவாக்க வினையின் ஒரு முக்கிய அம்சம் என்னவெனில், இவ்வினை நிகழ ஒரு கார வினைவேகமாற்றி அவசியம் என்பதாகும். இதற்கு ஒப்ப

சயனோஹைடிரின் உருவாக்கத்திற்கான வழிமுறையைக் கீழ்க்காணுமாறு எழுதலாம் :



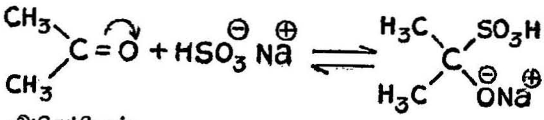
2. **பைசல்பைட் சேர்க்கை** (Bisulphite Addition)

நீரகச் சோடியம் பைசல்பைட் (sodium bisulphite) பெரும்பாலான ஆல்டிஹைடுகளுடனும் கீட்டோன்களுடனும் சேர்ந்து பைசல்பைட் கூட்டு வினைவுப்பொருள்களைக் (bisulphite addition product) கொடுக்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக,

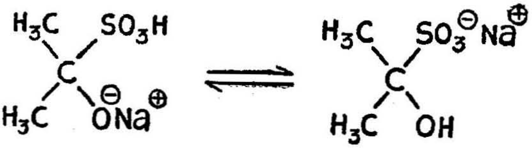
$$C_6H_5CHO + NaHSO_3 \longrightarrow C_6H_5-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{\ominus}{SO_3}\,\overset{\oplus}{Na}$$

பைசல்பைட் கூட்டு வினைவுப்பொருள்கள் பெரும்பாலும் நல்ல படிகத் திண்மங்களாக (crystalline solids) இருப்பதால் கார்பனைல் சேர்மங்களைக் கார்பனைல் அல்லாத சேர்மங்களிலிருந்து பிரித்தெடுக்க இஃதொரு சிறந்த வழிவகையாகும்.

இவ் வினைக்கு வினைவேகமாற்றி எதுவும் தேவையில்லையென்பது கவனிக்கத்தக்கது; பைசல்பைட்டே ஒரு சிறந்த கருக்கவர் வினைப்பொருளாதலால் வினைவேகமாற்றி எதுவுமின்றிச் செயல்படுகிறது. இவ் வினையின் இயங்குமுறை பின்வருமாறு :



அசெட்டோன்

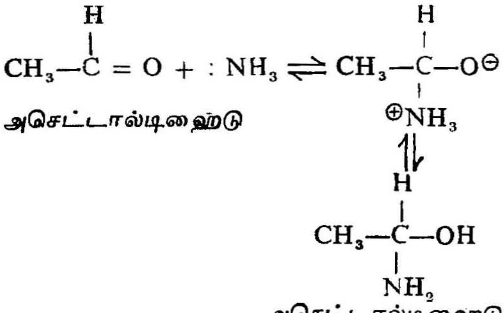


அசெட்டோன்-சோடியம்
பைசல்பைட் கூட்டு
விளைவுப் பொருள்

3. அம்மோனியா மற்றும் அம்மோனியாவின் வழிப்பொருள்கள் சேர்க்கை (Addition of Ammonia and Derivation of Ammonia)

அம்மோனியா பல ஆல்டிஹைடுகளுடன் சேர்ந்து கூட்டு விளைவுப் பொருள்களைத் தருகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக,



அசெட்டால்டிஹைடு

அசெட்டால்டிஹைடு-அம்மோனியா

ஆனால், இவை அடுத்து வெகு எளிதில் நீர் நீக்கம் மற்றும் பலபடி ஆக்கம் (polymerisation) போன்ற வினைகளில் ஈடுபடுவதால் நிலைத்த தன்மையுடையவையல்ல.

ஓரிணைய அமீன்களும் ஆல்டிஹைடுகளுடன் இவ்வண்ணமே வினையாற்றிச் 'சிஃப்' காரங்களையும் (Schiff's bases) அனில்களையும் (anils) தருகின்றன :

$$R{-}CHO + R'{-}NH_2 \rightleftharpoons \left[R{-}\underset{NHR'}{\overset{H}{C}}{-}OH \right] \xrightarrow{-H_2O} R{-}CH{=}NR'$$

(அலிபேட்டிக்)

'சிஃப் காரம்

[Schiff s base]

$$R{-}CHO + C_6H_5{-}NH_2 \rightleftharpoons \left[R{-}\underset{NHC_6H_5}{\overset{H}{C}}{-}OH \right] \xrightarrow{-H_2O} R{-}CH{=}N{-}C_6H_5$$

(அரோமேட்டிக்)

அனில் (anil)

இறுதி விளைவுப் பொருளைக் கொண்டு நோக்கின் இது ஒரு குறுக்கு (condensation) வினை என்பது விளங்கும்.

$$R{-}\overset{H}{C}{=}\boxed{O \quad + H_2}N{-}C_6H_5 \xrightarrow{-H_2O} R{-}\overset{H}{C}{=}N{-}C_6H_5$$

NH_2 தொகுதியைக் கொண்ட மற்றும் பல வினைப் பொருள்கள், இவ்வண்ணமே கார்பனைல் சேர்மங்களுடன் குறுக்கு வினையாற்றி $>C=N-$ தொகுதியுடைய விளைவுப் பொருள்களைத் தருகின்றன. பொதுவாக, ஓர் அமில வினைவேகமாற்றி இவ்வகை வினைகள் நிகழத் தேவைப்படும்.

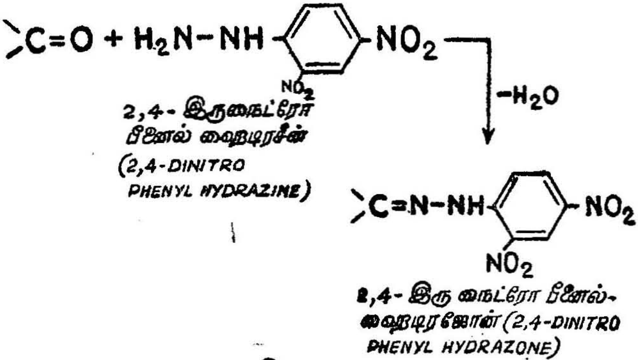
எடுத்துக்காட்டுகள் :

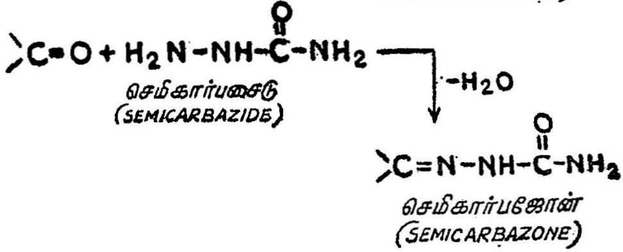
$$>C{=}O + NH_2OH \xrightarrow{-H_2O} >C{=}N{-}OH$$

ஹைடிராக்சில் அமீன் (HYDROXYL AMINE) — ஆக்சைம் (OXIME)

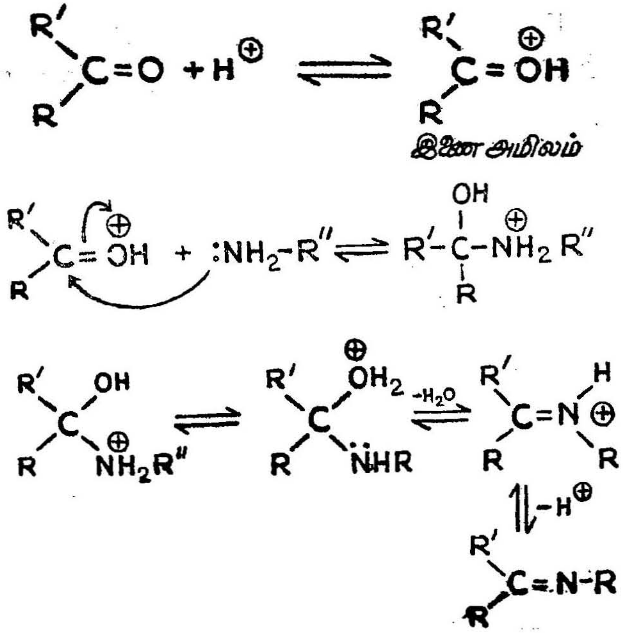
$$>C{=}O + H_2N{-}NH{-}Ph \xrightarrow{-H_2O} >C{=}N{-}NH{-}Ph$$

பீனைல் ஹைடிரசீன் (PHENYL HYDRAZINE) — பீனைல் ஹைடிரசோன் (PHENYL HYDRAZONE)





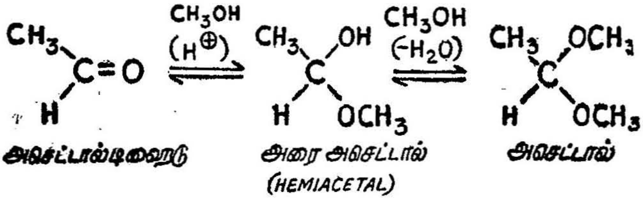
இவ் வினைகளின் இயங்குமுறை வருமாறு :



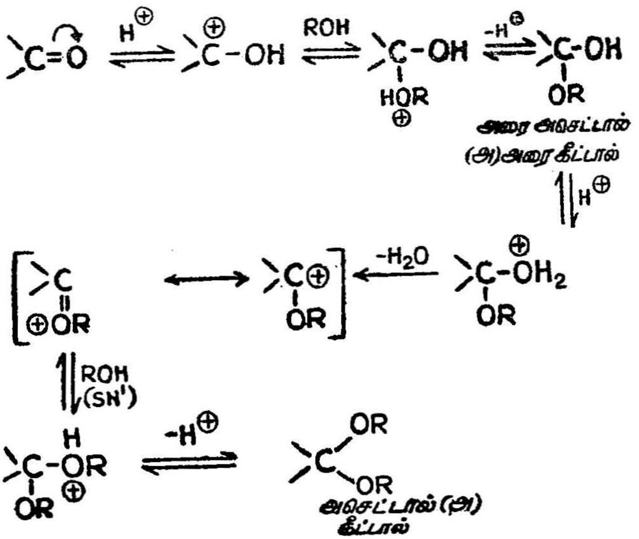
ஆக்சைம்கள், 2, 4 இருநைட்ரோ பீனைல் ஹைடிரஜோன்கள் செமிகார்பஜோன்கள் ஆகியவை கார்பனைல் சேர்மங்களைக் கண்டறியப் பெரிதும் பயன்படுகின்ற கார்பனைல் சேர்மங்களின் தனிச்சிறப்பான பெறுதிகள் (characteristic derivatives) ஆகும். பெரும்பாலும் இவை நல்ல படிகத் திண்மங்களாகும்.

4. **ஆல்கஹால்களின் சேர்ப்பு : அசெட்டால்கள் மற்றும் கீட்டால்களின் உருவாக்கம்** (Addition of Alcohols : Formation of Acetals and Ketals)

அமில வினைவேகமாற்றிகள் முன்னிலையில் ஆல்கஹால்கள் ஆல்டிஹைடுகளுடனும் கீட்டோன்களுடனும் சேர்ப்புவினையாற்றி முறையே அசெட்டால்கள் (acetals), கீட்டால்கள் (ketals) எனப்படும் கூட்டு விளைவுப் பொருள்களைத் தருகின்றன. இவ் வினைகளில் முதற்படியாகக் கிடைக்கும் கூட்டுப்பொருள்களை **அரை அசெட்டால்கள்** (hemiacetals) என்றும், **அரைக்கீட்டால்கள்** (hemiketals) என்றும் வழங்கலாம். எடுத்துக்காட்டு,



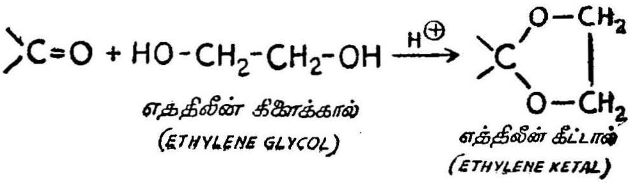
இயங்குமுறை :



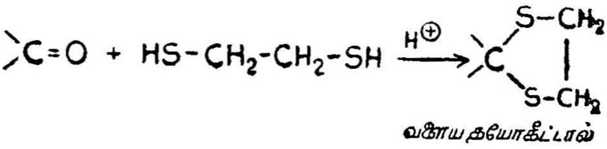
மேற்கண்டவாறு அரைஅசெட்டால்களும் அரைக்கீட்டால்களும் அமிலச் சூழ்நிலையில், SN^1 வழிமுறைமூலம் அசெட்டால்களாகவும் கீட்டால்களாகவும் மாற்றப்படுகின்றன. அன்றியும், இது ஒரு மீள்தன்மை கொண்ட வினையாதலால், அமிலத்தின் துணை கொண்டு அசெட்டால்களையும் கீட்டால்களையும் மீண்டும் ஆல்கஹால்களாகவும் கீட்டோன்களாகவும் நீராற்பகுக்க இயலும்.

காரங்கள் இவ் வினையின் வினைவேக மாற்றியாகச் செயலாற்றும் திறன்கொண்டவையல்ல ஆதலால், அசெட்டால்களும் கீட்டால்களும் காரங்களால் பாதிக்கப்படா. எனவே, அசெட்டால்களாகவும் கீட்டால்களாகவும் மாற்றப்படுவதன்மூலம் ஆல்டிஹைடுகளையும் கீட்டோன்களையும் வினைகளின்போது காரத்தாக்குதலிலிருந்து பாதுகாக்க (protect) இயலும்.

1,2-கிளைக்கால்கள் வளைய அசெட்டால்களையும் கீட்டால்களையும் (cyclic acetals and ketals) தருகின்றன. எடுத்துக்காட்டு:



இதுபோன்றே, *1, 2*-இரு தயால்களும் (*1, 2* Dithiols) வளையத் தயோகீட்டால்களைத் (cyclic thioketals) தரும் :



தயோ அசெட்டால்களையும் (Thioacetals) தயோகீட்டால்களையும் நீரிய பாதரசக்குளோரைடுடன் (Aqueous mercuric chloride) சூடுபடுத்தி வெகு எளிதில் அவற்றின் ஒத்திசைவான ஆல்டிஹைடுகளாகவும் கீட்டோன்களாகவும் நீராற் பகுக்கலாம்.

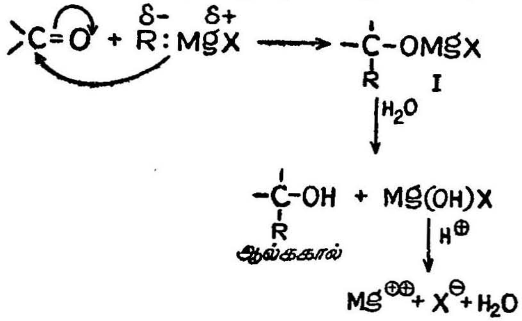
5. கரிம உலோகச் சேர்மங்களின் சேர்ப்பு : கிரிக்ஞர்டு வினைப் பொருள்களின் சேர்ப்பு (Addition of organometallic compounds : addition of grignard reagents)

கார்பன்-மாற்றணு (Carbon hetero atom) பல்பிணைப்புகளிடையே கரிம உலோகச் சேர்மங்களைச் (Organometallics) சேர்த்தல் புதிய கார்பன்-கார்பன் பிணைப்புகளைத் தோற்றுவிக்கச் சிறந்ததொரு வழிவகையாகும்.

$$>C{=}X + R{-}M \longrightarrow R{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}X{-}M$$

(X=O, N, S) (M=Li, Mg
முதலியன)

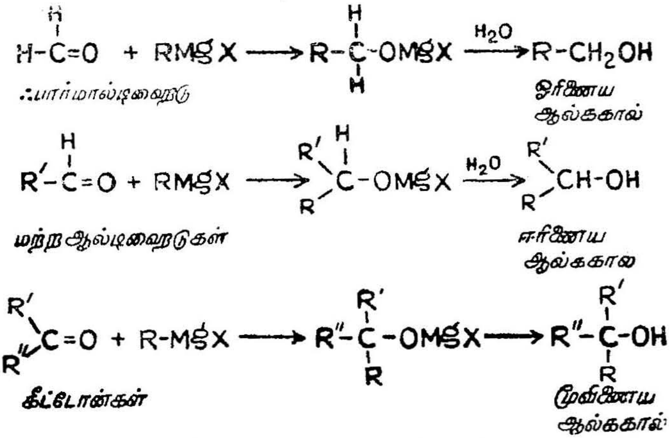
கரிம உலோகச் சேர்மங்களில் அதிமுக்கியமானவை கிரிக்ஞர்டு வினைப் பொருள்கள் (Grignard reagents), RMgX ஆகும். ஆல்கஹால்களைத் தயாரிக்கக் கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருள்களை ஆல்டிஹைடுகளுடனும் கீட்டோன்களுடனும் சேர்ப்பது ஒரு முக்கிய வழிவகையாகும். எளிதில் பெறமுடியாத பல சிக்கலான ஆல்கஹால்களையும்கூட எளிதில் இம் முறையின் மூலம் பெறலாம்.



கார்பனைவிட மெக்னீசியம் போன்ற உலோகங்கள் எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றலில் குறைந்தவை (more electropositive) ஆகையால், கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருள்கள் $\overset{\delta-}{R} - \overset{\delta+}{MgX}$ என மின்முனைவு கொள்ளும்; இதன் பலனாக இவற்றில் உள்ள கரிம $\overset{\ominus}{R:}$ தொகுதிகள் சிறந்த கருக்கவர் வினைப்பொருள்களாக வினையாற்றக்கூடியவை. $\overset{\ominus}{R:}$ தொகுதி கார்பனைல் கார்பனைத் தாக்கிக் கூட்டு வினையாற்றுவதால் கிடைக்கும் தொடக்க விளைவுப்பொருள் (I) மெலிந்த அமிலத்தன்மை கொண்ட ஓர் ஆல்கஹாலின் மெக்னீசியம் உப்பாகும். நீர் இதைவிட வன்மைமிக்க அமிலமாதலால், நீருடன் இதை வினையாற்றச் செய்தால் இறுதி விளைவுப் பொருளான ஆல்கஹாலைப் பெறலாம். ஆனால், இவ்வகையில் கிடைக்கும் $Mg(OH)X$ கையாள்வதற்குக் கடினமான கட்டிக் கூழ்போன்றதொரு பொருள் (gelatinous mass) ஆதலால் நீருக்குப் பதில் ஒரு நீர்த்த கனிம அமிலத்தைப் (HCl, H_2SO_4) பயன்படுத்துதல் நலம். இதனால் நீரில் கரையக்கூடிய மெக்னீசியம் உப்புகளே கிடைப்பதால் ஆல்கஹாலைப் பிரித்தெடுத்தல் எளிது. ஆனால், இவ்விதம் கிடைக்கும் ஆல்கஹால்கள் அமிலங்கள் முன்னிலையில் இன்னும் ஒரு படி மேற்

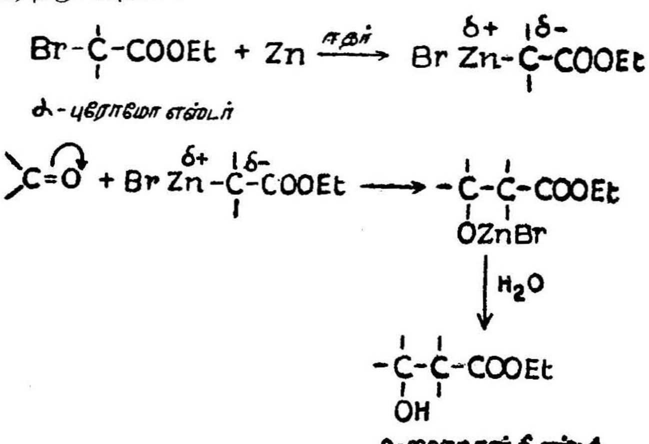
சென்று இதர (நீர் நீக்கம் போன்ற) வினைகளில் ஈடுபடக்கூடிய தென்றால் இம்முறை உகந்ததன்று. அவ்வகை ஆல்கஹால்களைப் பிரித்தெடுக்க மெக்னீசியம் உப்பை அம்மோனியம் குளோரைடு (ammonium chloride) கரைசலைக் கொண்டு நீராற்பகுக்கலாம்.

கிரிக்னார்டு வினைப்பொருள்களை ஃபார்மால்டிஹைடுடன் சேர்ப்பதன் மூலம் ஓரிணைய ஆல்கஹால்களைப் பெறலாம். மற்ற ஆல்டிஹைடுகள் ஈரிணைய ஆல்கஹால்களையும், கீட்டோன்கள் மூவிணைய ஆல்கஹால்களையும் தரும்.



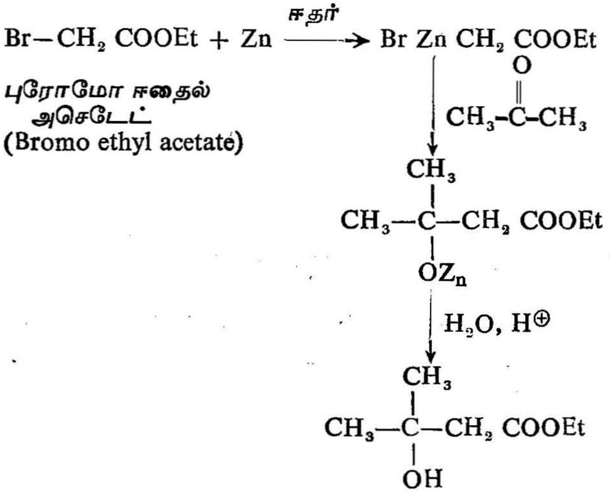
6. ரிஃபர்மேட்ஸ்கி வினை (eformatsky Reaction)

உலோக நாகத்தின் (metallic zinc) முன்னிலையில், ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் α- புரோமோ எஸ்டர்களுடன் (α-Bromoesters) கூட்டு வினையாற்றி β-ஹைடிராக்சி எஸ்டர்களைத் β-Hydroxy esters) தருகின்றன :



ரி:பர்மேட்ஸ்கி வினை (Reformatsky reaction) என்றழைக்கப்படும் இவ் வினை β- ஹைடிராக்சி அமிலங்களைத் (β-hydroxy acids) தயாரிக்க ஒரு சிறந்த முறையாகும்.

எடுத்துக்காட்டு :



புரோமோ ஈதைல் அசெடேட் (Bromo ethyl acetate)

ஈதைல் β-ஹைடிராக்சி ஐசோவேலேரேட் [Ethyl-β-hydroxyisovalerate]

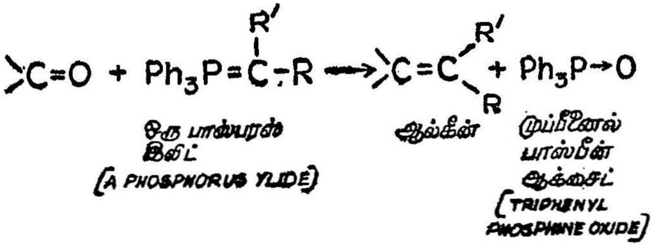
கார்பனைல் தொகுதியுடன் ஆல்கைல் நாக புரோமைடுகளின் (Alkylzinc Bromides) சேர்ப்பாகப் பொதுவாக இவ் வினையைக் கருதலாம். கரிமநாகச் சேர்மங்கள் உண்டாவதும் பிறகு கூட்டு வினையில் ஈடுபடுவதும் ஆல்கைல் மெக்னீசியம் ஹேலைடுகள் செயலாற்றுவதைப் போன்றதே. ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள், எஸ்டர் போன்ற வினைத்திறன் மிக்க (வீரிய) வினைபுரி தொகுதியைக் கொண்ட சேர்மங்களிலிருந்து கிரிக்ஞர்டு மற்றும் ஆல்கைல் லித்தியம் போன்ற கரிம உலோகச் சேர்மங்களைத் தயாரிக்க இயலாதாகையால் இவ் வினையில் நாகம் பயன்படுத்தப்படுகிறது. அன்றியும், ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் இவற்றுடன் ஆல்கைல் நாகபுரோமைடுகள் வினைபுரியக்கூடிய அளவுக்கு எஸ்டர்களுடன் தீவிரமாக வினையாற்றக்கூடிய வல்லமை உடையவை அல்ல.

β-ஹைடிராக்சி அமிலங்களை நீர் நீக்கல் மூலம் α, β-நிலைகளில் நிறைவுறுத அமிலங்களாக (α, β-unsaturated acids) எளிதில் மாற்றலாம். இவ்வாறு கிடைக்கும் நிறைவுறுத அமிலங்களை

நிறைவுற்ற கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களாக (saturated carboxylic acids) எளிதில் ஹைடிரஜனேற்றம் (hydrogenation) செய்யலாமாகையால் ரிஃபர்மேட்ஸ்கி வினை கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களைத் தயாரிக்கச் சிறந்ததொரு வழிவகையாகும்.

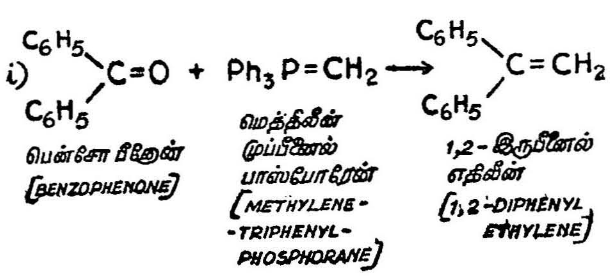
7. விட்டிக் வினை: இலிட்களின் சேர்ப்பு (Wittig Reaction: Addition of Ylides)

இவ் வினையில் பாஸ்பரஸ் இலிட்களை (phosphorus ylides) ஆல்டிஹைடுகள் அல்லது கீட்டோன்களுடன் வினையாற்றச் செய்து அவற்றின் ஒத்திசைவான ஆல்கீன்கள் பெறப்படுகின்றன.



மேலே காட்டியவாறு கார்பனைல் ஆக்சிஜனை (= O), = CRR′ என்ற தொகுதியால் பதிலீடு செய்ய இவ் வினை ஒரு சிறந்த வழிவகையாகும். R, R′ ஆகியவை ஹைடிரஜன்களாகவோ, ஆல்கைல் அல்லது ஆரைல் தொகுதிகளாகவோ இருக்கலாம். அதேபோன்று பலதரப்பட்ட ஆல்டிஹைடுகளையும் கீட்டோன்களையும் இவ் வினையில் பயன்படுத்தலாம்.

எடுத்துக்காட்டுகள் :



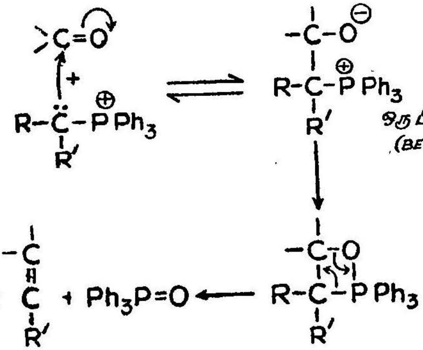
ii) $C_6H_5CHO + Ph_3P = CH{-}CH = CH{-}C_6H_5 \longrightarrow$
பென்சால்டிஹைடு $C_6H_5CH = CH{-}CH = CH{-}C_6H_5$
1, 4 இருபீனைல்—1, 3—புயூட்டாடையீன் (1, 4-Diphenyl-1, 3-butadiene)

இயங்கு முறை :

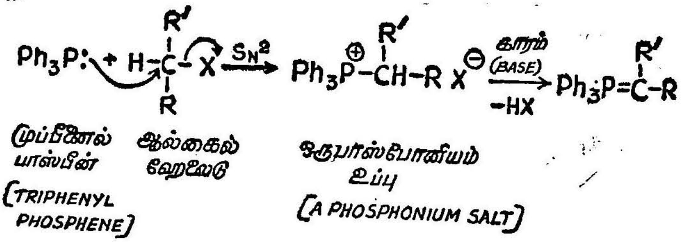
பாஸ்பரஸ் இலிட்களைக் கீழ்க்காணும் இரு உடனிசைவு அமைப்புகளாகக் கருதலாம்.

$$Ph_3P = \overset{R'}{\overset{|}{C}}—R \longleftrightarrow Ph_3\overset{\oplus}{P}—\underset{\ddot{\ominus}}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}—R$$

விட்டிக் வினையின் முக்கிய அம்சம் இலிட்கள் கார்பேன் அயனி உருவில் கார்பனைல் தொகுதியுடன் சேர்ந்து இடைநிலைச் சேர்மமாக ஒரு 'பீடெய்னை'க் (betaine) கொடுப்பதாகும். பிறகு இது கீழ்க்காணுமாறு ஆல்கீனாகவும் முப்பினைல் பாஸ்பீன் ஆக்சைடாகவும் மாற்றமடைகிறது.



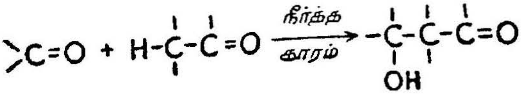
விட்டிக் வினையில் பயன்படுத்தப்படும் பாஸ்பரஸ் இலிட்களைக் பின்வருமாறு தயாரிக்கலாம் :



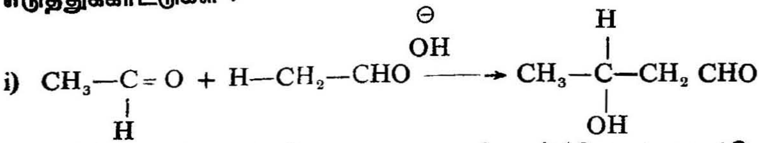
8. ஆல்டால் குறுக்கம் (Aldol condensation)

செறிவு குறைந்த காரங்கள் முன்னிலையில் ஆல்டிஹைடுகள் அல்லது கீட்டோன்கள் இவற்றின் இரண்டு மூலக்கூறுகள் ஒன்றோடு ஒன்று சேர்ந்து ஒரு β-ஹைடிராக்சி ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனை (β-Hydroxy aldehyde or ketone) விளைவிப்பதையே

ஆல்டால் குறுக்க வினை என்று அழைக்கிறோம். பொதுவாக இதைக் கீழ்க்காணுமாறு எழுதலாம்.

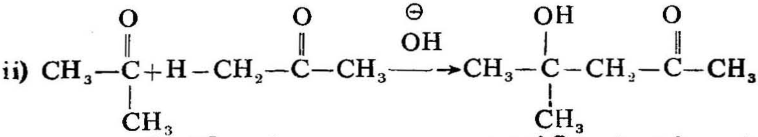


எடுத்துக்காட்டுகள் :



அசெட்டால்டிஹைடு
(2 மூலக்கூறுகள்)

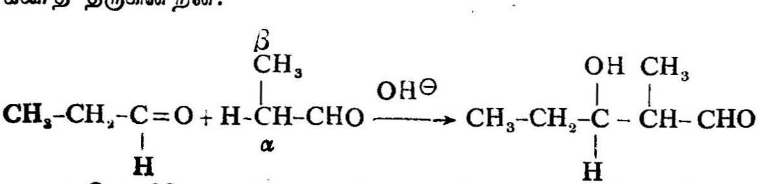
ஆல்டால் (β-ஹைடிராக்சி-ப்யூட்டிரால்டிஹைட்)
(Aldol (β-hydroxy-butyraldehyde)



அசெட்டோன்
(2 மூலக்கூறுகள்)

ஈரசட்டோன் ஆல்ககால்
(Diacetone alcohol)

இவ் வினை வெற்றிகரமாகச் செயல்பட, மேலே காட்டியவாறு, கூடும் கார்பனைல் சேர்மத்தின் α-கார்பனில் குறைந்தது ஒரு ஹைடிரஜனாவது இருக்கவேண்டும். இவ்வாறு α-ஹைடிரஜனற்ற CCl_3CHO, C_6H_5CHO, HCHO போன்ற ஆல்டிஹைடுகள் இவ் வினையில் ஈடுபடுவதில்லை. அன்றியும், புரோபியனல்டிஹைடு (propionaldehyde) போன்ற α, β-ஆகிய இருவகை ஹைடிரஜன்களையுமுடைய கார்பனைல் சேர்மங்கள், அவற்றின் α ஹைடிரஜன்களில் ஒன்றைப் பயன்படுத்தியே ஆல்டால் விளைவுப்பொருள்களைத் தருகின்றன.



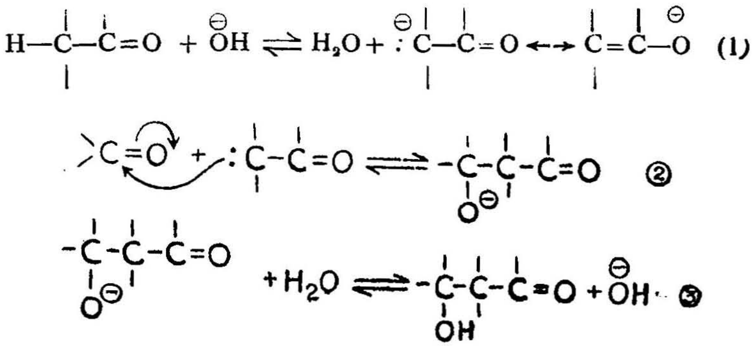
புரோபியோனல் டிஹைடு
(2 மூலக்கூறுகள்)

β-ஹைடிராக்சி-α-மீதைல் வேலேரால்டிஹைடு
(β-Hydroxy – α – methyl -valeraldehyde)

β-ஹைடிரஜன்களில் ஒன்று ஈடுபடுவதால் கிடைக்கும் விளைவுப் பொருள் சிறிதும் கிட்டுவதில்லை என்பது குறிப்பிடத் தக்கது.

$$CH_3-CH_2-CHO + H-CH_2-CH_2-CHO \xrightarrow[\times]{OH^{\ominus}} CH_3-CH_2-\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}H-CH_2-CH_2-CHO$$

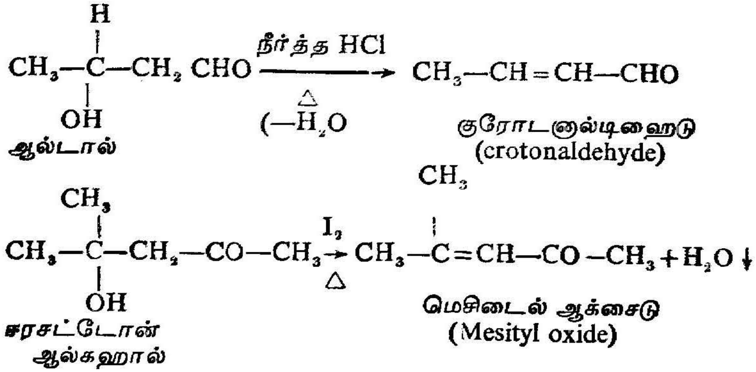
இயங்கு முறை :



இவ் வியங்கு முறையின் முதற்படியில் ஹைடிராக்சைடு அயனி கார்பனைல் சேர்மத்தின் α-கார்பனிலிருந்து ஒரு புரோட்டானைக் கவர்ந்து ஒரு கார்பேன் அயனியைத் (கருக்கவர் வினைப்பொருளைக்) தருகிறது. பிறகு இது இரண்டாவது மூலக்கூறின் கார்பனைல் கார்பனைத் தாக்கி வினையாற்றி ஆல்காக்சைட் அயனியைக் கொடுக்கிறது (இரண்டாவது படி). மூன்றுவது படியில் ஆல்காக்சைட் அயனி நீரிலிருந்து, ஒரு புரோட்டானைக் கவர்ந்து β-ஹைடிராக்சி கார்பனைல் சேர்மத்தைத் தருகிறது.

மேற்கண்டவாறு ஆல்டால் குறுக்க வினைகளில் கார்பனைல் சேர்மங்கள் இரண்டு வகைகளில் செயல்படுகின்றன: (i) கருக்கவர் கூட்டு வினை நடைபெற ஒரு நிறைவுறு அமைப்பு வினைமையமாகச் செயல்படுகிறது; (ii) α-ஹைடிரஜனின் அமிலத்தன்மையை அதிகரித்து உடனிசைவு விளைவுமூலம் திண்மை பெறக்கூடிய ஒரு கார்பேன் அயனி (கருக்கவர் வினைப் பொருள்) கிடைக்க வகை செய்கிறது.

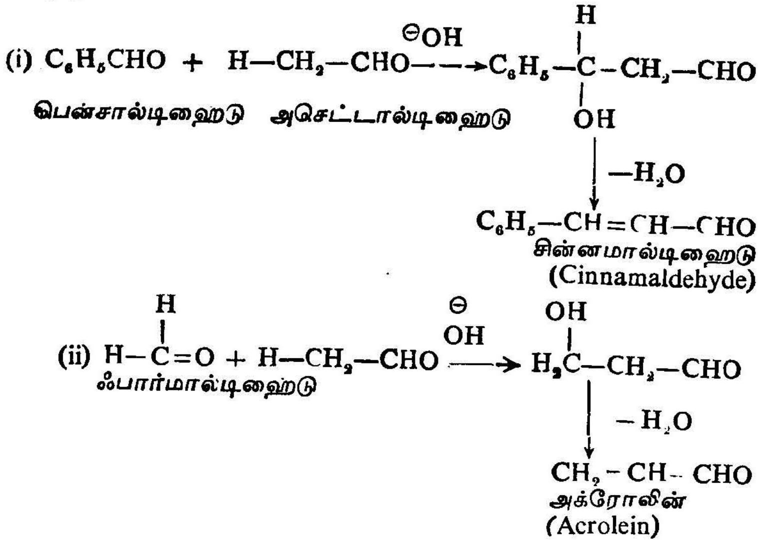
ஆல்டால் குறுக்க வினைகளிலிருந்து கிடைக்கும் β - ஹைடிராக்சி ஆல்டிஹைடுகளையும், β-ஹைடிராக்சி கீட்டோன்களையும் எளிதில் நீர் நீக்கி α, β— நிலைகளில் நிறைவுறுத ஆல்டிஹைடுகளாகவும் கீட்டோன்களாகவும் மாற்றலாம். எடுத்துக்காட்டு :



கலப்பு-ஆல்டால் குறுக்கங்கள் (Crossed - Aldol condensations)

C_6H_5CHO, HCHO போன்ற α-ஹைடிரஜன் அற்ற ஆல்டிஹைடுகள் ஆல்டால் குறுக்க வினைகளில் ஈடுபட இயலாது எனக் கண்டோம். இருப்பினும், இவை α-ஹைடிரஜன் உள்ள மற்ற ஆல்டிஹைடுகளுக்கு ஏற்புக் (acceptor) கார்பனைல் மூலக்கூறாகச் செயல்பட முடியும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்



மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளில் உள்ளதுபோன்று, வேறுபட்ட கார்பனைல் சேர்மங்கள் இரண்டிடையே நிகழும் ஆல்டால்

குறுக்க வினைகள் **கலப்பு ஆல்டால் குறுக்கங்கள்** (crossed-aldol condensations) எனப்படும்.

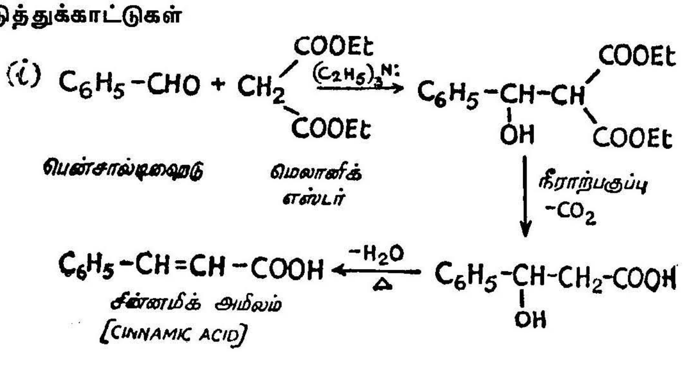
9. ஆல்டால் குறுக்க வினையோடு தொடர்புள்ள வினைகள் (Reactions Relat d t aldol c ndensation)

ஆல்டால் குறுக்க வினையோடு நெருங்கிய தொடர்புடைய பயனுள்ள குறுக்க வினைகள் பல உள்ளன. **'நோவநாகல்' குறுக்க வினை** (Knoevenagel condensation), **'பெர்கின் குறுக்க வினை** (Perkin cond nsation) என ஒவ்வொரு வினைக்கும் ஒரு பெயர் உண்டு. ஆனால், இயங்குமுறைச் சார்பாக இவற்றிடையே பெரும் ஒற்றுமையுள்ளது. ஆல்டால் குறுக்க வினையில் உள்ளதைப் போன்றே இவ் வினைகள் ஒவ்வொன்றிலும் கார்பனைல் கார்பனைக் கார்பேன் அயனிகள் தாக்கி வினையாற்றுவதே முக்கிய அம்சமாகும். கார வினை வேகமாற்றிமூலம், ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன், அன்ஹைடிரைடு (anhydride), மற்றும் எஸ்டர் போன்ற தகுந்த கார்பனைல் சேர்மங்களின் α-ஹைடிரஜனை நீக்குவதன் வாயிலாகக் கார்பேன் அயனிகள் கிடைக்கின்றன. வினையின் தன்மையைப் பொறுத்துச் சோடியம் ஹைடிராக்சைடு, NaOEt, NaOAc, மற்றும் அமீன்கள் முதலியன கார வினைவேக மாற்றிகளாகப் பயன்படுகின்றன.

9-1. நோவநாகல் குறுக்க வினை : மெலானிக் எஸ்டர் மற்றும் இதர வினைத்திறன் மிகுந்த வீரிய மெத்திலீன் சேர்மங்களின் சேர்ப்பு (Knoevenagel Condensation : Addition of Malonic Ester and other Active methylene compounds)

α-ஹைடிரஜன் அற்ற ஆல்டிஹைடுகள் அல்லது கீட்டோன்கள், மெலானிக் எஸ்டர் போன்ற வினைத்திறன் மிகுந்த வீரிய மெத்திலீன் (Active m thyl ne) சேர்மங்களுடன் குறுக்க வினை புரிவதையே பொதுவாக **நோவநாகல் வினை** (Knoevenagel) என்கிறோம்.

எடுத்துக்காட்டுகள்



$$\text{(ii)}\ C_6H_5CHO + CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOEt \xrightarrow{(C_2H_5)_3N:} C_6H_5-CH=\underset{\underset{COCH_3}{|}}{C}-COOEt$$

அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்டர்

$$\text{(iii)}\ C_6H_5CHO + CH_3NO_2 \xrightarrow{\overset{\ominus}{O}Et} C_6H_5-CH=CH-NO_2$$

நைட்ரோமீதேன் [Nitromethane]

மேலே காட்டியவாறு, பெரும்பாலும் இக் குறுக்க வினையின் தொடக்க விளைவுப்பொருளான ஆல்கஹால் தனித்தெடுக்கப் படாமல் நேரிடையாக இறுதி விளைவுப்பொருளான α,β-நிலைகளில் நிறைவுறுத கார்பனேல் சேர்மங்களே பெறப்படுகின்றன. $(C_2H_5)_3N$, பிரிடின் (Pyridine) போன்ற மூவிணைய அமீன்கள் இவ் வினையின் கார வினைவேக மாற்றிகளாகப் பயன்படுகின்றன; ஆல்காக்சைடுகளையும் பயன்படுத்தலாம்.

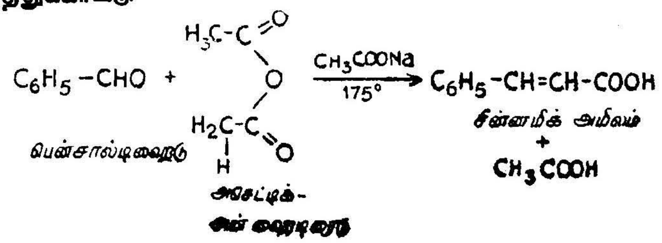
9-2 பெர்கின் குறுக்கம் (Perkin Condensation)

கார்பாக்சிலிக் அமில அன்ஹைடிரைடுகளுடன் அரோமேட்டிக் ஆல்டிஹைடுகள் குறுக்க வினை புரிவதே **பெர்கின் குறுக்கம்** (Perkin condensation) என வழங்கப்படுகிறது.

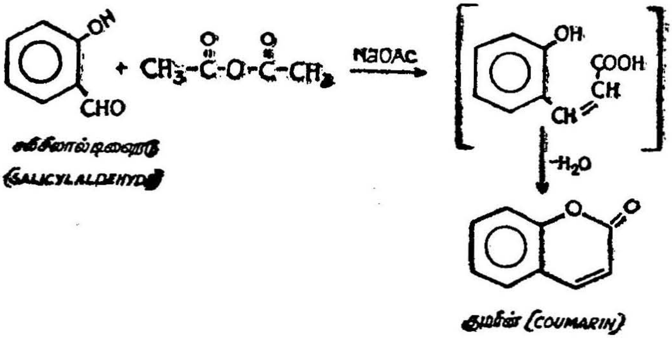
$$Ar-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}} + (RCH_2CO)_2O \xrightarrow[\Delta]{RCH_2COONa} Ar\ \underset{\underset{H}{|}}{C}=\underset{\underset{R}{|}}{C}-CO\overset{\ominus}{O} + RCH_2COOH$$

கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் உப்பே இவ் வினையின் கார வினைவேகமாற்றியாகப் பயன்படுகின்றது. அன்ஹைடிரைடில் மேலே காட்டியவாறு, இரண்டு α-ஹைடிரஜன்கள் இருந்தால் நீர் நீக்க வினையும் நிகழ்ந்து இறுதி விளைவுப்பொருளாக α β-நிலைகளில் நிறைவுறுத கார்பனேல் சேர்மங்களே (அமிலங்கள்) விளையும்.

எடுத்துக்காட்டு

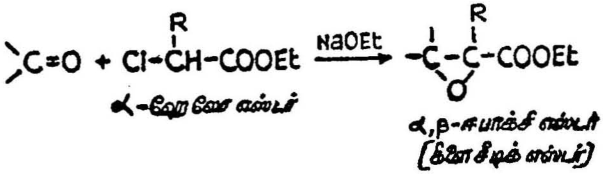


தக்கவாறு பதிலீடு செய்யப்பட்ட அரோமேட்டிக் ஆல்டிஹைடுகளைப் பயன்படுத்திப் பல வகையில் பதிலீடு செய்யப்பட்ட சின்னமிக் அமிலங்களை இவ் வினையின்மூலம் பெறலாம். அடுத்து, இவற்றை ஹைடிரஜனேற்றம் செய்து ஒத்திசைவான நிறைவுற்ற அமிலங்களையும் எளிதில் பெறலாம். கீழே காட்டுமாறு, சலிசிலால்டிஹைடை (salicylaldehyde) இவ் வினைக்கு உட்படுத்திக் 'குமரின்' (coumarin) என்கிற வாசனைப் பொருளாக உபயோகிக்கப் படுகின்ற சேர்மத்தைப் பெறலாம் :



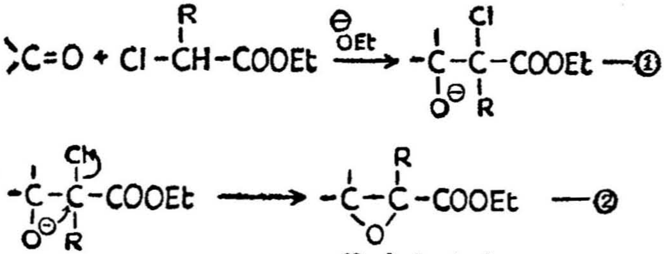
9-3, டார்ஜன்ஸின் கிளைசீடிக் எஸ்டர் குறுக்கம் (Darzens Glycidic Ester Condensation)

ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும், காரங்கள் முன்னிலையில், α-ஹேலோ எஸ்டர்களுடன் (α-haloesters) வினையாற்றிக் கிளைசீடிக் எஸ்டர்கள் (glycidic esters) எனப்படும், α β, α-ஈபாக்சி (α, β epoxy) எஸ்டர்களைத் தருவதே டார்ஜன்ஸின் குறுக்கம் (Darzen's Condensation) என வழங்கப்படுகிறது:



சோடியம் ஈதாக்சைடே கார வினைவேகமாற்றியாகப் பெரும்பாலும் பயன்படுகிறது; $NaNH_2$ போன்றவற்றையும் உபயோகிக்கலாம்.

இயங்குமுறை :

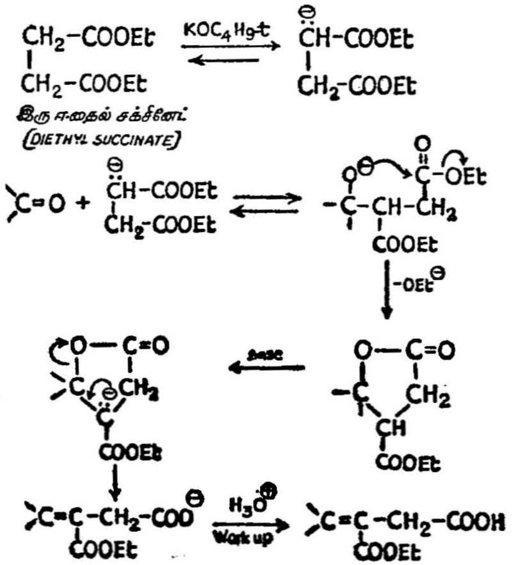


கிளைசிடிக் எஸ்டர்
(GLYCIDIC ESTER)

இவ் வியங்கு முறையில் இரண்டாவது படி நமக்கு ஏற்கெனவே அறிமுகமான உள்ளிடை S_N^2 (internal S_N^2) வினையாகும்.

9-4. ஸ்டோபே குறுக்கம் (The Stobbe Condensation)

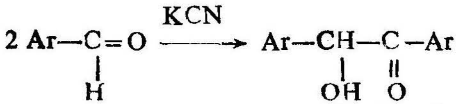
இவ் வினையில், பொட்டாசியம் t-புயூட்டாக்சைடு (potassium t-butoxide) போன்ற ஒரு காரத்தின் முன்னிலையில், இரு ஈதைல் சக்சினேட்டிலிருந்து பெறப்படும் கார்பேன் அயனி (Carbanion from diethyl succinate) ஒரு கீட்டோனுடன் சேர்ந்து கீழ்க்காணுமாறு வினையாற்றுகிறது.



ஸ்டோபே குறுக்க வினை ஸ்டீராய்டுகள் (sterodids) போன்ற பல்வளைய (polycyclic) மூலக் கூறுகளைத் தொகுப்பு முறையில் தயாரிக்கும் பொழுது பெரிதும் பயன்படுகிறது. இவ் வினையில் ஆல்டிஹைடுகள் தாங்கி மூலக்கூறுகளாக வெகு அபூர்வமாகவே பயன்படுத்தப்பட்டுள்ளன. பொட்டாசியம் t - புயூட்டாக்சைடுக்குப் பதில் சோடியம் ஹைடிரைடைப் (Sodium hydride) பயன்படுத்தலாம்.

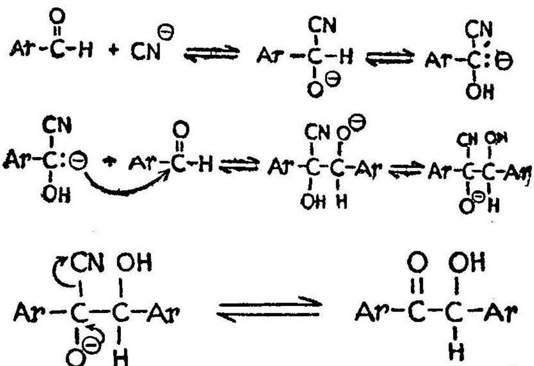
10. பென்சாயின் குறுக்கம் (The Benzoin Condensation)

இவ் வினை அரோமேட்டிக் ஆல்டிஹைடுகளின் தனிச் சிறப்பானதொரு தற்குறுக்க (SELF CONDENSATION) வினையாகும்.



ஒரு பென்சாயின்
(A benzoin)

சயனைடு அயனிகளால் மட்டுமே வினைவேகம் மாற்றப்படுகிற பென்சாயின் குறுக்கம் எனப்படும் இவ் வினையின் இயங்கு முறையைக் கீழ்க் காணுமாறு சித்திரிக்கலாம்.



பென்சாயின்

கார்பனைல் கார்பனோடு சேர்வதற்குத் தக்க அளவு கருக்கவர் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதாலும், α-கார்பனோடு இணைந்துள்ள ஹைடிரஜனின் அமிலத் தன்மையை அதிகரிக்கக்கூடிய ஆற்றலுடையதாலும், மற்றும் இறுதிப் படியில் ஒரு விலகும் தொகுதியாகச் செயல்படக்கூடிய ஆற்றல் கொண்டிருப்பதாலும், இவ் வினையின் தனித்தன்மை வாய்ந்ததொரு வினைவேக மாற்றியாகச் (unique ca alyst) சயனைடு அயனி பயன்படுகிறது.

நீரகக் கரைசலில் சயனைடு அயனி கீழுள்ளவாறு,

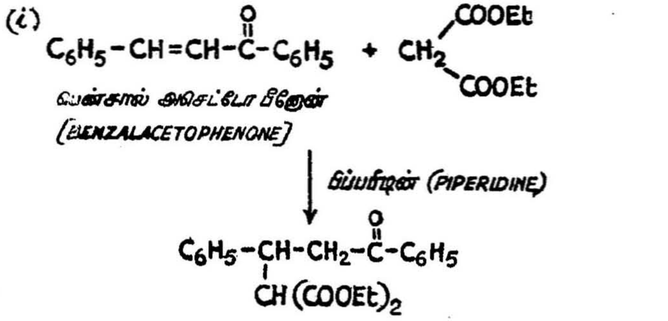
$$\overset{\ominus}{CN} + H_2O \rightleftharpoons \overset{\ominus}{OH} + H{-}CN$$

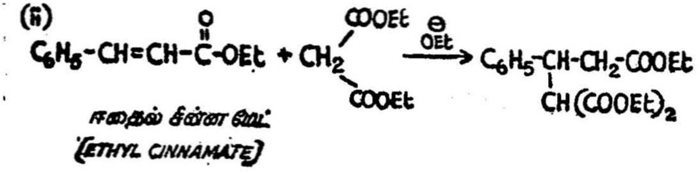
காரத்தன்மையைப் பெறுவதால், α-ஹைடிரஜனுள்ள ஆல்டிஹைடுகள் பென்சாயின் குறுக்க வினைக்குப்பதில் ஆல்டால் குறுக்க வினைகளில் ஈடுபடும்.

11. மைக்கேல் வினை (Michaeal Reaction)

கார்பனைல் தொகுதிபோன்ற ஓர் எலெக்ட்ரான் கவரும் தொகுதிக்கு அடுத்தாற்போல் இணைபட்டிருந்தால் (conjugated) கார்பன் - கார்பன் இரட்டைப்பிணைப்புகளும் கருக்கவர் கூட்டு வினைகளில் ஈடுபடும் என்று கண்டோம் (பக்கம் 212). இவ் வகையில் மிக்க பயனுள்ளதொரு தொகுப்பு வினை மைக்கேல் வினையாகும் (Michaeal reaction). மைக்கேல் சேர்ப்புகள் (Michael additions) எனவும் வழங்கப்படும் இவ் வினை பொதுவானதொரு வினை வகை எனினும், α, β-நிலைகளில் நிறைவுறாத கார்பனைல் சேர்மங்களோடு (α, β-unsaturated carbonyl compounds), மெலானிக் எஸ்டர் (Malonic ester), அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்டர் (Acetoacetic ester) இவற்றிலிருந்து விளையும் (உடனிசைவுச் செயலால் திண்மை பெறக்கூடிய) கார்பேன் அயனிகள் 1, 4-வகைக் கூட்டு வினையில் ஈடுபடுவதையே பெரும்பாலும் குறிக்கிறது.

எடுத்துக்காட்டுகள் :



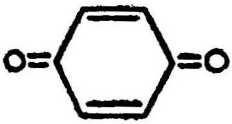


$$CH_3-CH=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OEt + CH_2\begin{matrix}COOEt\\COOEt\end{matrix} \xrightarrow{\overset{\ominus}{O}Et} CH_3-\underset{\underset{CH(COOEt)_2}{|}}{CH}-CH_2-COOEt$$

ஈதைல் குரோட்டனேட்

ஈதைல் மேலனேட்டுக்குப்பதில், ஈதைல் சயனோ அசெட்டேட் (ethylcyano-acetate) நைட்ரோமீதேன் (nitromethane) போன்ற வினைத்திறன் மிகுந்த மற்ற வீரிய மெதிலீன் சேர்மங்களையும் பயன் படுத்தலாம். மைக்கேல் வினையில் அதிகமாகப் பயன்படுத்தப்படும் சில வினைப்பொருள்கள் அட்டவணை 6-1-ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 6.1

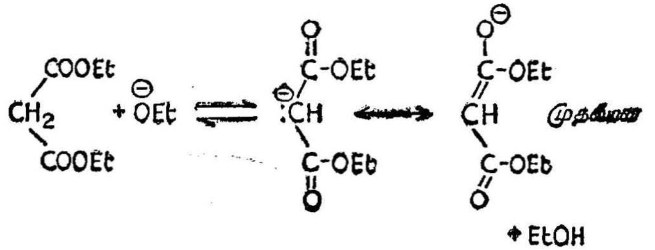
தாங்கிகள் [Substrates]	கருக்கவர் வினைப்பொருள்கள் [Nucleopniles]
$-\overset{\vert}{C}=\overset{\vert}{C}-CHO$	$\overset{\ominus}{C}N$
$-\overset{\vert}{C}=\overset{\vert}{C}-\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-R$	$-\overset{\overset{\oplus}{\cdot\cdot}}{\underset{\vert}{C}}-NO_2$
$-\overset{\vert}{C}=\overset{\vert}{C}\ \ \overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-OR$	$C_6H_5-\overset{\overset{\ominus}{\cdot\cdot}}{\underset{\vert}{C}}-CN$
$-\overset{\vert}{C}=\overset{\vert}{C}-NO_2$	$NC-\overset{\overset{\ominus}{\cdot\cdot}}{\underset{\vert}{C}}-CO_2R$
$-\overset{\vert}{C}=\overset{\vert}{C}-C\equiv N$	$ROOC-\overset{\overset{\oplus}{\cdot\cdot}}{\underset{\vert}{C}}-COOR$
	

மைக்கேல் சேர்ப்பு வினையின் கார வினைவேக மாற்றிகளாக NaOH NaOEt போன்றகாரங்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன;

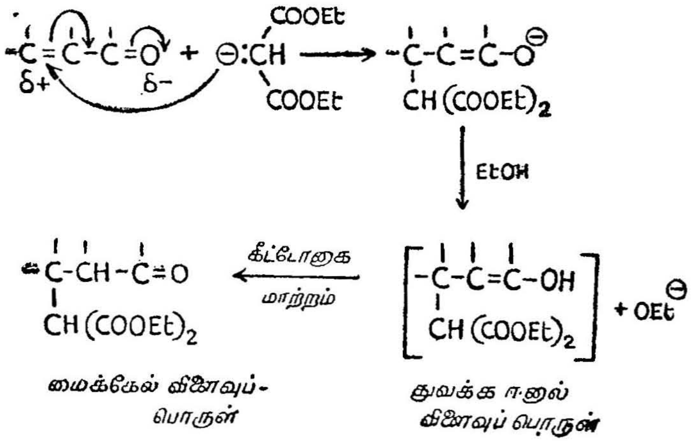
பிப்பரிடின் (Piperidine) போன்ற அமீன்களையும் உபயோகிக்கலாம்.

இயங்குமுறை :

முதற்படி



இரண்டாவதுபடி



முதற்படியில் கார வினைவேகமாற்றி மெலானிக் எஸ்டரின் அமிலத் தன்மையுள்ள ஒரு ஹைடிரஜனைக் கவர்ந்து, உடனிசைவு விளைவால் திண்மையுறக் கூடிய ஒரு கார்பேன் அயனியைக் கொடுக்கிறது. இரண்டாவது படியில் இக் கார்பேன் அயனி ஒரு கருக்கவர் வினைப் பொருளாக α,β-நிலைகளில் நிறைவுறாத கார்பனைல் சேர்மத்துடன் 1,4 கூட்டு வினைபுரிந்து முடிவில் நாம் ஏற்கெனவே கண்டது போல் (பக்கம் 212) ஒரு கீட்டோனை மைக்கேல் விளைவுப்பொருளாகத் தருகிறது;

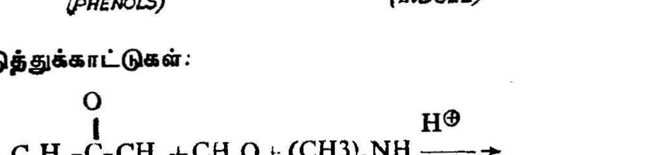
12. மேன்னிச் வினை (The Mannich Reaction)

இவ் வினையில் ஓர் ஓரிணைய அல்லது ஈரிணைய அமீனும், ஓர் ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனும், மற்றும் கருக்கவர் தன்மை மிகுந்த ஒரு கார்பன் அமைப்பும் அமிலச் சூழ்நிலையில், வினையாற்றி ஒரு புதிய C-C பிணைப்பும் ஒரு புதிய C-N பிணைப்பும் பெற்ற **மேன்னிச் காரம்** (Mannich Base) எனப்படும் விளைவுப் பொருளைக் கொடுக்கின்றன. பொது நிலையாகக் கீழ்க்காணுமாறு இதை எழுதலாம் :

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}:^{\ominus} + \overset{|}{\underset{|}{C}}=O + \overset{|}{\underset{|}{N}}-H \xrightarrow{H^{\oplus}} -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{N}}$$

மேன்னிக்களும்
('Mannich' base

ஃபார்மால்டிஹைடுவும், இருமீதைல் அமீனும் (dimethylamine) தாம் மிகப்பெரும்பாலாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்ற ஆல்டிஹைடும் அமீனும் ஆகும். கருக்கவர் தன்மைகொண்ட கார்பன் வினைப் பொருளாக α ஹைடிரஜன் உள்ள ஒரு கீட்டோன், ஒரு பீனல் (phenol) அல்லது கீழ்க்காணும் வகையைச் சேர்ந்த ஒரு மாற்றணு வளையச் சேர்மம் (heterocyclic compounds) ஆகியவை பயன்படும்.



பீனல்கள் (PHENOLS) இன்டோல் (INDOLE)

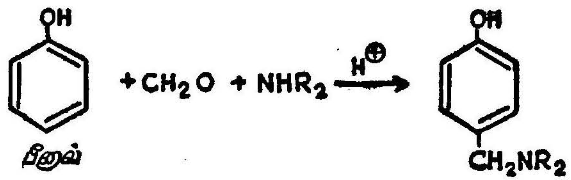
எடுத்துக்காட்டுகள்:

(i) $$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + CH_2O + (CH3)_3NH \xrightarrow[(Hd)]{H^{\oplus}} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$$

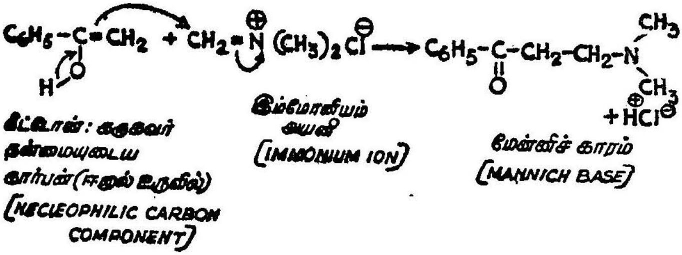
அசெட்டோ--பீனோன் ∴ பார்மால்டி-ஹைடு

இரு மீதைல் அமினோ-புரோபியோ பீனோன் [Dimethylamino-propiophenone]

(ii)



இயங்குமுறை: இவ் வினையை, கீழுள்ளவாறு, ஓர் இம்மோனியம் அயனி (immonium ion) இடைநிலைப் பொருளுடன் கருக்கவர் தன்மை கொண்டதொரு கார்பன் சேர்வதாகக் கருதலாம்.



பெரும்பாலான மேன்னிச் கார விளைவுப் பொருள்களில், ஒரு NH_2 தொகுதி $>C=O$ தொகுதி ஒன்றுக்கு β-நிலையில் அமைந்திருப்பதால், இவற்றிலிருந்து எளிதில் அம்மோனியாவை (அல்லது அம்மோனிய வழிப்பொருள்களை) விலக்கி α, β-நிலைகளில் நிறைவுறாத ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் மற்றும் எஸ்டர்கள் ஆகியவற்றைப் பெறலாமாகையால் மேன்னிச் வினை இத்தகைய கார்பனைல் சேர்மங்களைத் தயாரிக்கச் சிறந்ததொரு வழிவகையாகும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்:

(i) $$R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}NH_2 \xrightarrow[-NH_3]{\Delta} R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH{=}CH_2$$

(ii) $$C_6H_5{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}CH_3{-}N(CH_3)_2 \xrightarrow[-(CH_3)_2NH]{\Delta} C_6H_5{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH{=}CH_2$$

பீனைல் வைனைல் கீட்டோன்
[phenyl vinylketone

7. நிறைவுறாக் கார்பனிடத்தே நிகழும் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகள்

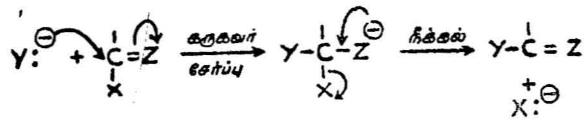
(Nucleophilic Substitutions at Unsaturated Carbon)

கருக்கவர் அசைல் பதிலீட்டு வினைகள்

(Nucleophilic Acyl Substitution)

இயங்குமுறை

இயங்குமுறை சார்பாக நிறைவுறாக் கார்பனிடத்தே நிகழும் பெரும்பாலான பதிலீட்டு வினைகளை, ஒரு கூட்டு வினைப்படியும் அடுத்து ஒரு நீக்கல் வினைப்படியும் கொண்ட இருபடிவினைகளாகக் கருதலாம் ;



Z = O. N அல்லது S போன்ற ஒரு மாற்றணு (heteroatom)
X = விலகும் ஒரு தொகுதி (leaving group)

இவ்வகை வினைகளில் முக்கியமானவை கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களும் அவற்றின் வழிப் பொருள்களான எஸ்டர்கள், அமைடுகள் (amides), அமிலக் குளோரைடுகள் (acid chlorides) மற்றும் அன்ஹைடிரைடுகள் (anhydrides) போன்ற அசைல் (acyl) சேர்மங்களும் ஈடுபடும் வினைகளாகும்.

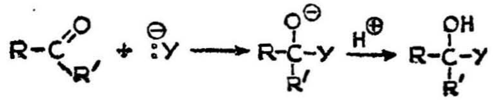


X = OH (கார்பாக்சிலிக் அமிலம்), Cl (அமிலக் குளோரைடு), —O—C(=O)—R (அன்ஹைடிரைடு), NH_2 (அமைடு), —OR′ (எஸ்டர்).

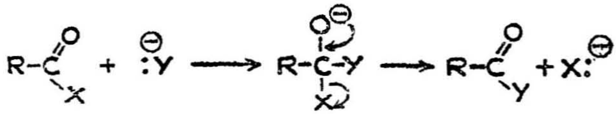
இவற்றைப்பற்றி நுணுகி அறியும் முன்னர் ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்கள் ஆகியவற்றின் கருக்கவர் கூட்டு வினைக்கும்,

அசைல் சேர்மங்களின் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைக்குமிடையேயுள்ள ஒற்றுமை மற்றும் வேற்றுமைகளை ஆய்தல் நல்லது. கீழ்க்காணுமாறு, இரண்டினது முதற்படியும் ஒன்றேயாகும்; இவை வேறுபடுவது முதற்படியில் விளைந்த ஆல்காக்சைடு இடைநிலைப் பொருள் (alkoxide intermediate) இரண்டாவதுபடியில் எவ்விதம் வினையாற்றி வினையை நிறைவுறச் செய்கிறது என்பதில்தான்.

கார்பனைல் சேர்மங்களின் கருக்கவர் கூட்டு வினை



அசைல் சேர்மங்களின் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினை



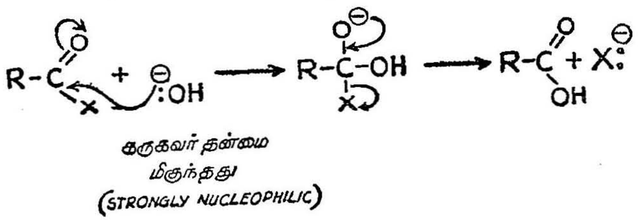
மேலே காட்டியவாறு, ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்கள் இவற்றிலிருந்து விளையும் ஆல்காக்சைடு அயனி ஒரு புரோட்டானோடு இணைந்து வினையை (கூட்டு வினையாக) நிறைவுறச் செய்கிறது. ஆனால், அசைல்சேர்மங்களிலிருந்து விளையும் ஆல்காக்சைட் அயனி கார்பன் வினைமையத்தோடு இணைந்திருக்கும் ஒரு தொகுதியை விலக்கி வினையை (பதிலீட்டு வினையாக) நிறைவுறச் செய்கிறது.

இரண்டு வகைச் சேர்மங்களும் ஏன் இவ்விதம் வேறுபட வேண்டும்? பதிலீட்டு வினைகளின்போது காரத்தன்மை மெலிந்த தொகுதிகளே சிறந்த விலகும் தொகுதிகளாகச் செயல்படும் என்று கண்டோம் (பக்கம் 99). கார்பாக்சிலிக் அமிலக்குளோரைடுகள் அன்ஹைடுரைடுகள், எஸ்டர்கள், அமைடுகள் ஆகியவற்றின் விலகும் தொகுதிகள் ($X:^{\ominus}$) முறையே $Cl^{\ominus}$ (ஒரு மெலிந்த காரம்) $RCOO^{\ominus}$ (சுமாரான காரம்) $OR^{\ominus}$, $NH_2^{\ominus}$ (வன்மைமிக்க காரங்கள்) ஆகியவைகளாகும். ஆனால், ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடுவதாக இருந்தால் இவற்றின் விலகும் தொகுதிகள் முறையே ஹைடிரைடு அயனி ($H:^{\ominus}$) யாகவும், ஆல்கைட் அயனியாகவும் (Alkide ion $R:^{\ominus}$) இருக்கும். நாமறிந்த காரங்களிலேயே ஹைடிரைடு அயனியும், ஆல்கைட் (Alkide) அயனிகளும் மிகவும் வன்மைமிக்க காரங்களாகையால் இவை விலகும் தொகுதியாக அமையும் பதிலீட்டு வினைகள் நிகழாது

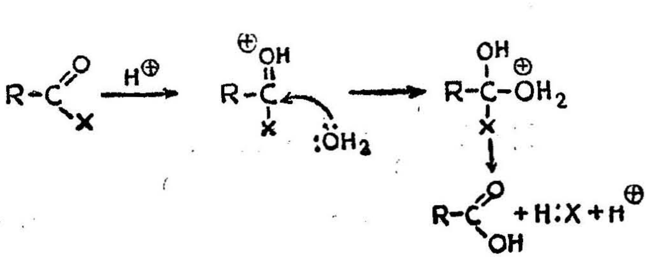
என்பது தெளிவு. எனவேதான் ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடாமல் கருக்கவர் கூட்டு வினைகளையே அவற்றின் தனிச்சிறப்பான வினைகளாகக் கொண்டிருக்கின்றன.

காரம் மற்றும் அமில வினைவேக மாற்றம் (Acid and Base catalysis)

நடுநிலைக் கரைசல்களில் (Neutral solutions) நிகழ்வதைவிட, கார்பாக்சிலிக் அமில வழிப்பொருள்களின் நீராற் பகுப்பு, அமில அல்லது காரக்கரைசல்களில் எளிதாகவும் வேகமாகவும் நிகழ்கிறது. ஏனெனில், காரக்கரைசல்கள் வன்மை வாய்ந்த கருக்கவர் வினைப்பொருளான ஹைடிராக்சைடு அயனியை அளித்து நீராற் பகுப்பை எளிதாக்குகின்றன.

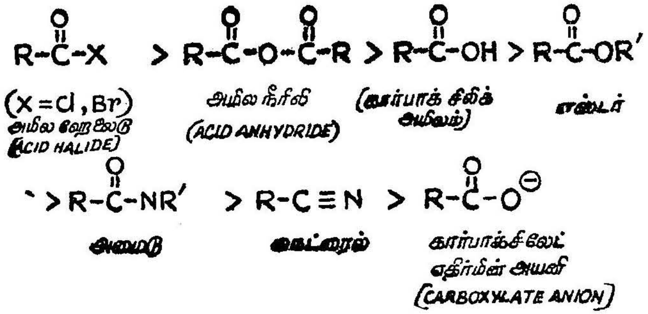


அமிலச் சூழ்நிலையில், ஒரு புரோட்டான் கார்பனைல் ஆக்சிஜனோடு இணைவதால் அதன் வினைத்திறன் அதிகரிக்கப்பட்டு நீர் போன்ற வீரியமற்ற ஒரு கருக்கவர் வினைப்பொருளுடன் கூட அது வினையாற்றிடும் வல்லமை பெறுகிறது.

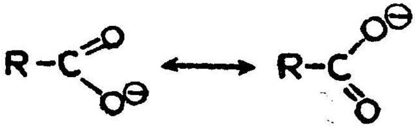


வினைத்திறன் (Reactivity)

அசைல் சேர்மங்களில் கார்பனைல் கார்பனின் ஒப்புநோக்கான வினைத்திறன் வரிசைமுறை வருமாறு :



அசைல் சேர்மங்கள் ஈடுபடும் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகளில், கார்பனைல் கார்பன்மீது எவ்வளவுக்கெவ்வளவு நேர் மின்னேற்றம் அதிகமாக உளதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு எளிதாக அது கருக்கவர் வினைப்பொருளின் தாக்குதலுக்கு உட்படும் என எதிர்பார்க்கலாம். இத் தத்துவத்தின் அடிப்படையில் மேற்கண்ட அசைல் சேர்மங்களில், அமில ஹேலைடுகளின் வினைத்திறன்தான் மற்றவற்றின் வினைத்திறனைவிட அதிகமாக இருக்கவேண்டும். ஏனெனில், மற்ற அணுக்களைவிட (தொகுதிகளைவிட) ஹேலைடுகள் (குறிப்பாகக் குளோரின்) தங்கள் எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் மிகுதியால் (high electronegativity) எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவுமூலம் கார்பனைல் கார்பனின் நேர்மின் தன்மையை அதிகரிக்கும். இதற்கு நேர் எதிரிணை கார்பாக்சிலிக் அமில உப்புகளாகும். இங்கு ஆக்சிஜன் மீது ஒரு முழு எதிர் மின்சுமை இருப்பதால் கார்பனைல் கார்பனின் மீதுள்ள நேர்மின்சுமையைத் தணிப்பதுடன் தாக்கவரும் கருக்கவர் வினைப்பொருளையும் எதிர்த்து ஒதுக்கும். ஏனெனில், ஒரே வகையின் முனைவுகள் ஒன்றையொன்று எதிர்க்கும். அன்றியும், ஆக்சிஜனின் மீதுள்ள எதிர்மின்சுமை உடனிசைவு விளைவால் பரவலாக்கப்படுவதின் (delocalised)



விளைவாகக் கார்பாக்சிலேட் எதிர்மின் அயனிகளில், ஒரு கார்பனைல் >C=O தொகுதி அதன் தனிச்சிறப்பியல்புகளைக் கொண்டிருக்காது. மேற்கண்ட இரண்டு காரணங்களாலும் கார்பாக்சிலேட் எதிர்மின் அயனியில் உள்ள கார்பனைல் கார்பன் கருக்கவர்த் தாக்குதலுக்கு எளிதில் உட்படாது என்பது தெளிவு.

அமில ஹேலைடுகளுக்கும் கார்பாக்சிலேட் அயனிக்கும் இடையில் உள்ள மற்ற அசைல் சேர்மங்களின் வினைத்திறன்களையும் மேற் கண்டவாறு விளக்கலாம். வரிசையின் இடமிருந்து வலமாகப் போகப்போக, மின் தூண்டல் விளைவால் எலெக்ட்ரான்கள் கவரப்படுவது குறைவதையும் உடனிசைவு விளைவால் கார்பனைல் கார்பனை நோக்கி எலெக்ட்ரான்கள் உந்தப்படுவது அதிகமாவதையும் காண்கிறோம். இதன் விளைவாக இடமிருந்துவலமாகப் போகப் போக வினைத்திறன் குறைகிறது. மேலும், விலகும் தொகுதியின் காரத்தன்மையும் இடமிருந்து வலமாகப் போகப்போகக் கூடுவதைக் காண்கிறோம்; எனவே, இக் கண்ணோட்டத்தில் அடிப்படையிலும் மேற்கண்ட வினைத்திறன் வரிசை ஏற்புடையதேயாகும்.

கருக்கவர் பதிலீடு : அசைலுக்கு எதிராக ஆல்கைல் (Nucleophilic Substitution : Acyl vs. Alkyl)

அசைல் சேர்மங்கள் எளிதில் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடும் என்பது மட்டுமன்றி, அசைல் கார்பனிடத்தே நிகழும் பதிலீட்டு வினைகள் நிறைவுற்ற கார்பனிடத்தே நிகழும் பதிலீட்டு வினைகளைவிட வேகமாகவும் எளிதாகவும் நடக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, ஆல்கைல் குளோரைடுகளைவிட அமிலக் குளோரைடுகள் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகளில் மிகுந்த செயலாண்மையுடன் ஈடுபடுகின்றன; இதைப்போலவே அமீன்களைவிட அமைடுகளும், ஈதர்களைவிட எஸ்டர்களும் விரைவில் பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடுகின்றன :

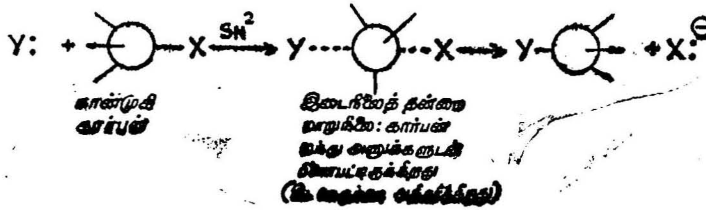
$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Cl \quad > \quad R-Cl$$

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2 \quad > \quad R-NH_2$$

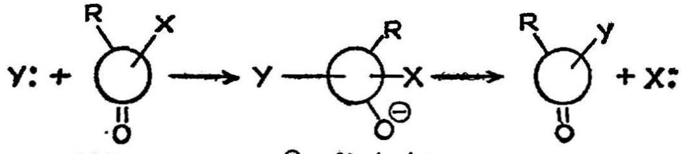
$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR' \quad > \quad R-OR'$$

இது வியப்புக்குரிய வொன்றன்று என்பது இரண்டு வகைச் சேர்மங்களின் பதிலீட்டு வினைகளுடைய இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலைகளையும் ஒப்பிட்டால் விளங்கும்.

ஆல்கைல் கருக்கவர் பதிலீடு (Alkyl nucleophilic substitution)



அசைல் கருக்கவர் பதிலீடு (Acyl nucleophilic substitution)



மேலே காட்டியவாறு, நிறைவுற்ற கார்பனிடத்தே நிகழும் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினையின் இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையில் வினைமையக்கார்பன் ஐந்து அணுக்களுடன் பிணைபட்டிருப்பதால் இடநெருக்கடி அதிகரிக்கிறது. ஆனால், அசைல் கார்பனிடத்தே நிகழும் பதிலீட்டு வினையின் இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையில் வினைப்பொருளில் இருந்ததைவிட இட நெருக்கடி அதிகரிக்கிறதெனினும் S^2 வினையின் இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையோடு ஒப்பிட்டால் அவ்வளவு கடுமையானதொரு நிலை உருவாகவில்லை என்பது புலனாகும். எனவே, S_N^2 வினையைவிட அசைல் பதிலீடு எளிதாகவும் விரைவாகவும் நிகழும்.

குறிப்பு: மேற்கண்ட நான்முகி இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையையுடைய அசைல் பதிலீட்டு வினைகளை **நான்முகி இயங்கு முறை** (tetrahedral mechanism) உடையவை என வழங்குவர்.

முக்கிய வினைகள்

1. அமிலங்களால் வினைவேகம் மாற்றப்படுகின்ற எஸ்டர் ஆக்கம் மற்றும் நீராற் பகுப்பு வினைகள் (Acid catalysed esterification and Hydrolysis)

நாம் ஏற்கெனவே அறிந்தவாறு (பக்கம் 43) அமிலங்களால் வினைவேகம் மாற்றப்படுகின்ற எஸ்டர் ஆக்கம் மற்றும் நீராற்பகுப்பு வினைகள், சமநிலை சார்ந்த செயல்களாகும்:

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + R'-OH \overset{H^{\oplus}}{\rightleftharpoons} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR' + H_2O$$

ஆகவே, வினைபடுபொருள்களின் எடை அளவைக் கட்டுப்படுத்தி வினைச் சமநிலையை வேண்டியவாறு இடமாவது வலமாவது

மிகையாக அமையுமாறு செய்யலாம். எடுத்துக்காட்டாக, ஆல்ககாலையாவது கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தையாவது மிகையாக எடுத்துக்கொண்டு வினையில் விளையும் நீரைத் தவிர வேறுநீர் இல்லாமல் கவனித்துக் கொண்டால் சமநிலை வலப்பக்கம் மிகையாய் அமைந்து எஸ்டர் விளைவுப்பொருளாகக் கிடைக்கும். மாறாக நீரின் அளவு மிகையாக இருப்பின் விளைவு எஸ்டர் நீராற் பகுப்பாக இருக்கும்.

எஸ்டர்கள் தயாரிப்பதற்குப் பொதுவாகப் பயன்படுத்தப்படும் செய்முறையில் மிகையளவில் கொள்ளப்பட்டதும் ஏறத்தாழ 1.5% எடையளவு (wt/wt) அடர் கந்தக அமிலம் கலந்ததுமான ஆல்ககால் கார்பாக்சிலிக் அமிலத்துடன் ஆவிமீள் முறையில் (Reflux) கொதிக்கவைக்கப்படுகிறது. பொருத்தமானதொரு சோதனை முறையைப் பயன்படுத்தி வினையில் விளையும் நீரை வினைக் கலவையிலிருந்து நீக்குவதன் மூலம் எஸ்டர் விளைச்சலை உயர்த்தலாம். மற்றொரு முறையில் ஆல்ககால் அமிலக் கலவையில் ஹைடிரஜன் குளோரைடுவை ஏறத்தாழ 3% எடை உயர்வு வரும் வரை செலுத்தி, பிறகு இக் கலவை ஆவிமீள் முறையில் கொதிக்க வைக்கப்படுகிறது. ஃபிஷ்சர்—ஸ்பீயர் (Fisher-Spier) முறை என அழைக்கப்படும் இம் முறை ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய ஆல்ககால்களை எஸ்டர் ஏற்றம் செய்ய அடர்கந்தக அமிலம் பயன்படுத்தப் படும் முறையைவிடச் சிறந்தது. ஏனெனில், H_2SO_4, ஓரிணைய ஆல்ககால்களைவிட, ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய ஆல்ககால்களை எளிதில் நீக்கல் வினைகளுக்கு உட்படுத்தும். ஆக்சாலிக் அமிலம் (Oxalic acid) போன்ற வன்மை வாய்ந்த அமிலங்களை எஸ்டர் ஏற்றம் செய்ய HCl, H_2So_4 போன்ற கனிம அமிலங்களைச் சேர்க்க வேண்டும் என்ற அவசியமில்லை. ஏனெனில், இவைகளே இவற்றின் எஸ்டர் ஆக்க வினையின் வினைவேகமாற்றியாகவும் செயல்பட வல்லவை.

பெரும்பாலான எஸ்டர்களைச் சிறிதளவே கனிம அமிலத்தைப் பயன்படுத்தி எளிதில் நீராற்பகுக்கலாம். ஆக்சாலிக் அமிலம் ஃபார்மிக் அமிலம் போன்றவற்றின் எஸ்டர்களை வெறும் நீரைக் கொண்டேகூட நீராற்பகுக்க முடியும்.

இயங்குமுறை

இயங்குமுறை சார்பாக எஸ்டர் ஆக்கம் (அல்லது நீராற் பகுப்பு) வினைகளை ஆயும்போது கீழ்க்காணும் இரண்டுவகைப்

பிணைப்புப்பிளவுகள்[1] வாயிலாக இவை செயல்படக்கூடும் என்பதை முதலில் கருத்தில் கொள்ள வேண்டும்.

i) $$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\boxed{OH + H}-OR' \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' + H_2O$$

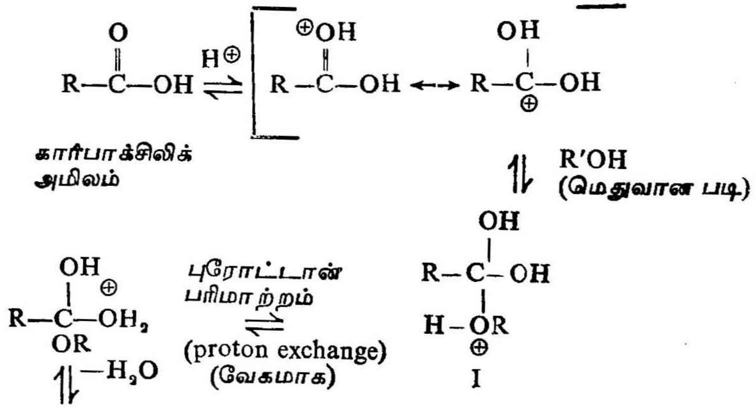
அசைல்-ஆக்சிஜன் பிணைப்பு பிளவு
(ACYL-OXYGEN FISSION)

ii) $$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\boxed{H + HO}-R' \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' + H_2O$$

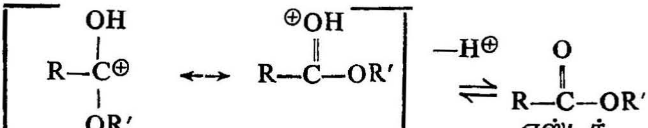
ஆல்கைல்-ஆக்சிஜன் பிணைப்பு பிளவு
(ALKYL-OXYGEN FISSION)

பெரும்பாலான எஸ்டர் ஆக்கம் மற்றும் நீராற்பகுப்பு வினைகள் அசைல்-ஆக்சிஜன் பிணைப்புப் பிளவு வழியாகவே செயல்படுகின்றன.

இரண்டாவதாக நாம் அறியவேண்டியது இவ் வினைகளில் அமில வினைவேக மாற்றிகளின் பங்கென்ன என்பதாகும் கீழே காட்டுமாறு, அமில வினைவேக மாற்றிகள் கார்பனைல் ஆக்சிஜனைப் புரோட்டான் ஏற்றம் செய்வதன் மூலம் கார்பனைல் கார்பனைக் கருக்கவர் தாக்குதலுக்கு எளிதில் உட்படுமாறு செய்கின்றன :



[1] அத்தியாயம் 2-ல் விவரித்ததை நினைவு கூர்க.



இவ் இயங்குமுறையின் ஒவ்வொரு படியும் மீள்மாற்றம் கொள்ளக் கூடியது. எனவே, நுண்மீள் மாற்றத்தத்துவத்தின்படி (principle of Microscopic Reversibility) திசைகள்தாம் வெவ்வேறே தவிர எஸ்டர் ஆக்கத்தின் இயங்குமுறையும் எஸ்டர் நீராற்பகுப்பின் இயங்குமுறையும் ஒன்றேயாகும்.

நான்முகி இடைநிலையைக் (I) கொண்ட மேற்கண்ட AAc[2] [Acid Catalysed Bimolecular Mechanism with Acyl-Oxygen Fission] இயங்குமுறை என இன்கோல்டு [C.K. Ingold] அவர்களால் வழங்கப்பட்ட இவ் வழிமுறையே பெரும்பாலான எஸ்டர் ஆக்க வினைகளின் இயங்கு முறையாகும்.

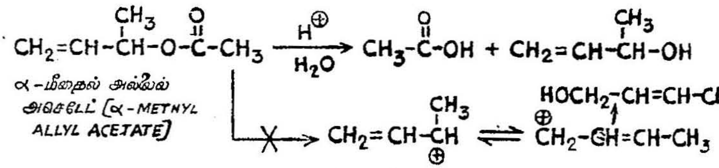
கீழ்க்காணும் ஆதாரங்கள் இவ்வழிமுறையில் அசைல்-ஆக்சிஜன் பிணைப்பு முறிவதை நிரூபிக்கின்றன.

(i) கன ஆக்சிஜன் (heavy oxygen) ஐசோடோப்பு (O^{18}) கொண்ட மீதைல் ஆல்ககாலைக்கொண்டு பென்சாயிக் அமிலத்தை எஸ்டர் ஆக்கம் செய்தால் O^{18} லேபிள் முழுதும் மீதைல் பென்சோயிட்டிலேயே (methyl benzoate) காணப்படுகிறது; நீரில் சிறிதும் காணப்படுவதில்லை.

$$C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + CH_3-\overset{18}{O}H \xrightarrow{H^\oplus} C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{18}{O}CH_3 + H_2O$$

(ii) அல்லைல் தன்மை கொண்ட (allylic) R′ தொகுதியுடைய எஸ்டர்களை நீராற்பகுத்தால் விளையும் ஆல்ககால் (R′OH) அல்லைலிக் கட்டமைப்பு மாற்றமேதும் (allylic rearrangement) அடையாத ஆல்ககாலாகவே உள்ளது.

எடுத்துக்காட்டு :



அசைல்-ஆக்சிஜன் பிணைப்புப் பிளவுக்குப் பதில் ஆல்கைல்-ஆக்சிஜன் பிணைப்புப் பிளவு நேர்ந்திருந்தால் ஓர் அல்லைலிக்

கார்போனியம் அயனி இடைநிலைப்பட்டிருக்க வேண்டும் ; அவ்வித மாயின் எளிதில் அது அல்லைலிக் கட்டமைப்பு மாற்றம் அடைந் திருக்கும்.

இதேபோன்று, நியோபென்டைல் (neopentyl) R′ தொகுதி யுடைய எஸ்டர்களும் கட்டமைப்பு மாற்றம் ஏதுமின்றியே நீராற் பகுக்கப்படுகின்றன.

(iii) சமச்சீர்மையற்ற (asymmetic) R′ தொகுதிகளைக் கொண்ட எஸ்டர்களை நீராற் பகுத்தால் விளையும் ஆல்ககால்கள் (R′OH) உருவமைப்பு மாற்றமேதும் ஏற்படாத (retention of configuration) ஆல்ககால்களாகவே இருக்கின்றன. எடுத்துக் காட்டாக,

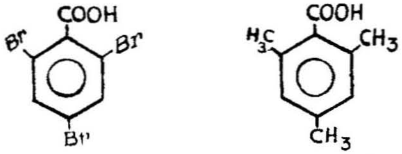
$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{*}{C}H}-COOH \xrightarrow[H_2O]{H^{\oplus}} CH_3COOH + HO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{*}{C}H}-COOH$$

உருவமைப்பு மாற்றம் ஏதும் அடையாத ஒளிச் சுழற்சி ஆற்றல் கொண்ட ஆல்ககால்

அசைல்-ஆக்சிஜன் பிணைப்புப் பிளவுக்குப்பதில் ஆல்கைல் ஆக்சிஜன் பிணைப்புப் பிளவு ஏற்பட்டிருந்தால் கட்டற்ற ஒரு கார்போனியம் அயனி ($R'^{\oplus}$) விளைந்திருக்கும். இதன் உருவமைப்புத் தட்டையானதால் அடுத்து விளையும் ஆல்ககால் (R′OH) ஒரு சுழிமாய் கலவை (racemic mixture) யாகவே இருந்திருக்கும்.

வினைத்திறன் : மேற்கண்ட 'நான்முகி' இயங்குமுறையில் இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையின்போது இடநெருக்கடி அதிகரிப் பதால் (அசைல் கார்பன் SP^2 வகை இனக்கலப்பாக்கலிலிருந்து SP^3 வகைக்கு மாறுகிறது), இவ் வினைகள் கொள்ளிட விளைவால் (steric effects) பாதிக்கப்படும் என்று கணிக்கலாம். இதற்கொப்ப எஸ்டர் ஆக்கத்தின்போது ஆல்ககால்களின் வினைத்திறன் 1° > 2° > 3° என்ற வரிசைமுறையில் அமைந்துள்ளது. அதேபோன்று அமிலங்களின் வினைத்திறனும் $CH_3CO_2H > RCH_2CO_2H > R_2CHCO_2H > R_3CCO_2H$ என அமைந்துள்ளது. பென்சாயிக் அமிலத்தில் COOH தொகுதிக்கு 'ஆர்தோ' நிலையில் (ortho position) ஒரு தொகுதியைப் பதிலீடு செய்தால் எஸ்டர் ஆக்க வினையின் வேகம் குறைகிறது. இரண்டு 'ஆர்தோ' நிலைகளையும் பதிலீடு செய்துவிட்டால் எஸ்டர் ஆக்கம் மேலும் கடினமாகிறது.

இது முழுக்க முழுக்க ஒரு கொள்ளிடச்சார்பு விளைவேயாகும். ஏனெனில், பதிலீட்டுத் தொகுப்பின் மின் முனைவுத்தன்மை எவ் விதமாயினும் வினை தடுக்கப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக 2, 4, 6, முப்புரோமோ பென்சாயிக் அமிலம் (2, 4, 6,-trimethylbenzoic acid) 2, 4, 6 மும்மீதைல் பென்சாயிக் அமிலம் [1] (2, 4, 6-trimethy benzoic acid) இரண்டுமே வழக்கமாகப் பயன்படுத்தப்படும் சூழ் நிலைகளில் எஸ்டர் பெறுவதில்லை.



2,4,6-முப்புரோமோ பென்சாயிக் அமிலம் 2,4,6-மும் மீதைல் பென்சாயிக் அமிலம்

ஆனால், இவ்விதம் பதிலீடு செய்யப்பட்ட பீனைல் அசெட்டிக் அமிலங்களில் (phenyl acetic acids) இத்தடை காணப்படுவதில்லை ; வினைமையக்கார்பன் இப்பொழுது பதிலீடு செய்யப்பட்ட அரோ மேட்டிக் வளையத்திலிருந்து ஒரு CH_2 இடைத்தொலைவு தள்ளி அமைந்திருப்பதே இதன் காரணமாகும்.

எஸ்டர் நீராற் பகுப்பும் இவ்வாறே கொள்ளிட விளைவுக்குக் கட்டுப்பட்டதாகும்.

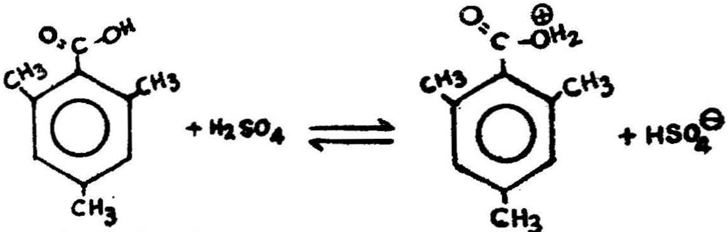
கொள்ளிடத்தடையுடைய அரோமேட்டிக் அமிலங்கள் மற்றும் எஸ்டர்கள் இயங்கு முறை $A_{AC}1$ (Sterically Hindered Aromatic Acids and esters : $A_{AC}1$ Mechanism) :

கொள்ளிடத் தடையால் மெசிடாயிக் அமிலம் (mesitoic acid) போன்ற அமிலங்களை நான்முகி இயங்கு முறை (tetrahedral mechanism) யைக்கொண்ட ஃபிஷ்சர்-ஸ்பியர் (Fisher-Spier) முறையால் எஸ்டர்ஆக்கம் செய்வது வெகுகடினம் என்று மேலே கண்டோம். ஆனால், இவ் வகைக் கொள்ளிடத்தடையுடைய அமிலங்களையும் எஸ்டர்களையும், அடர் கந்தக அமிலத்தைப் பயன்படுத்தி முறையே எஸ்டர்களாகவும் அமிலங்களாகவும் நியூமன் முறை (Newman procedure) மூலம் மாற்றலாம். இம் முறையில், தாங்கி மூலக் கூறில் உள்ள கொள்ளிடத் தடை காரணமாக, நான்முகி இயங்கு

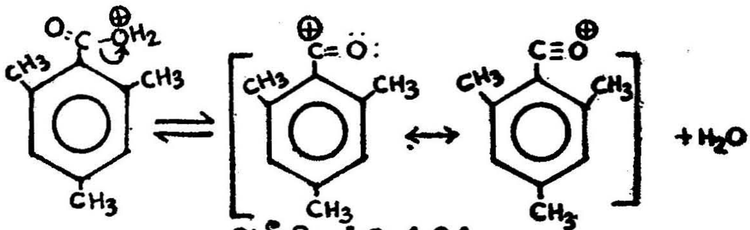
[1] மெசிடாயிக் அமிலம் (Mesitoic acid)

முறையில் காணப்படும் கார்பனைல் ஆக்சிஜன் புரோட்டான் ஏற்றத்திற்குப் பதில், கீழேகாட்டியவாறு, உடனிசைவால் திண்மை பெறக்கூடிய நேர்மின் அசைல் அயனிகள் (acylcations) விளைகின்றன.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NR'_2 + HCl$$



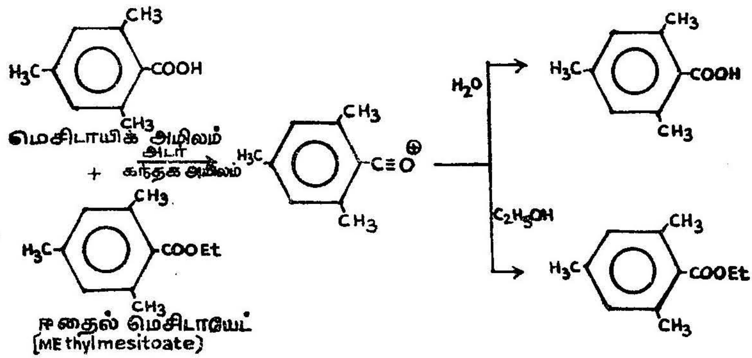
மெசிடாயிக் அமிலம்
(Mesitoic acid)



அசீலியம் நேர்மின்
அயனி (acylium cation)

மெசிடாயிக் அமிலத்தின் இவ்வித அயனியாக்கம் இம் மூலக்கூறில் கொள்ளிட விளைவால் ஏற்படும் நெருக்கடியைத் தவிர்க்கின்றது[1]. கொள்ளிடத் தடையுடைய எஸ்டர்கள் நியூமன் முறையில் நீராற் பகுக்கப்படும்போதும் இவ்விதமே அயனிபடுத்தப்படுகின்றன. இவ் வசைல் நேர்மின் அயனிகளைக்கொண்ட அடர் கந்தக அமிலக் கரைசல், நீருடன் கலக்கப்பட்டால் அமிலமும், ஆல்ககாலுடன் கலக்கப்பட்டால் எஸ்டரும் விளையும்.

[1] அசெட்டிலீன் போன்றே $—C{\equiv}O^{\oplus}$ தொகுதியும் ஒரு நேர்கோட்டில் (linear) அமைவதாகும்.



A_{AC}^{1} இயங்குமுறை (Acid-catalysed Unimolecular Mechanism) with Acyl-oxygen fission) என இன்கோல்டுவால் வழங்கப்பட்ட இவ் வழிமுறை மின் முனைவு மிகுந்த ஊடகத்தாலும் (highly polar medium) கார்பனைல் கார்பனிடத்தே கருக்கவர் தாக்குதலுக்குக் கொள்ளிடத்தடை மிகுதியாக இருந்தாலும் முக்கியத்துவம் பெறும்.

குறிப்பு :- மெசிடாயிக் அமிலத்தின் எஸ்டர் ஆக்கமும், மீதைல் மெசிடாயேட்டின் நீராற் பகுப்பும் கொள்ளிட வினைவால் வினைவேகம் அதிகரிப்பதற்கான வினைகளுக்கு (Steric accleration) எடுத்துக்காட்டுகளாகும்.

t- புயூடைல் தொகுதி : $A_{AL}1$ இயங்குமுறை (The t-Butyl Group: A_{AL}^{1} Mechanism)

பொதுவாக, எஸ்டர்களின் நீராற் பகுப்பு வினைகளின் போது அசைல் ஆக்சிஜன் பிணைப்புப்பிளவே பெரும்பாலும் நிகழ்கிறது எனக் கண்டோம். ஆல்கைல்-ஆக்சிஜன் பிணைப்புப் பிளவு நிகழும் சில வினைகளும் உள்ளன. குறிப்பாக, t-புயூடைல் ஆல்ககாலிலிருந்து பெறப்பட்ட t-புயூடைல் எஸ்டர்களின் வினைகளில் இவ்விதப் பிளவுகள் நிகழ்கின்றன :

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C(CH_3)_3 \overset{H^{\oplus}}{\rightleftharpoons} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{\overset{\oplus}{O}}-C(CH_3)_3$$

$$\rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + \overset{\oplus}{C}(CH_3)_3$$

$$(CH_3)_3C^{\oplus} \underset{\text{வேகமாக}}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} (CH_3)_3C-\overset{\oplus}{O}H_2 \overset{-H^{\oplus}}{\rightleftharpoons} (CH_3)_3C-OH$$

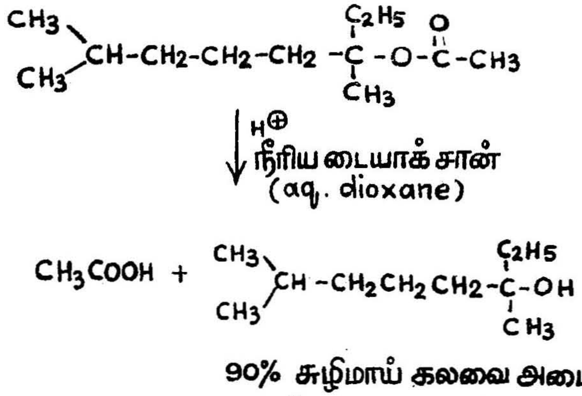
t-புயூடைல் கார்போனியம் அயனி திண்மை வாய்ந்ததொரு மூவிணைய கார்போனியம் அயனியாகையால் மேற்கண்ட வழி முறை பின்பற்றப்படுகிறது.

ஆல்கைல்–ஆக்சிஜன் பிணைப்புப் பிளவு நிகழ்வதற்கான ஆதாரங்கள்

(i) அமிலங்கள் முன்னிலையில், t-புயூடைல் அசெட்டேடை (t-butyl acetate) O^{18} ஏற்றப்பட்ட நீரைக்கொண்டு (H_2O^{18}) நீராற் பகுத்தால் O^{18} லேபில் முழுவதும் t-புயூடைல் ஆல்ககாலிலேயே காணப்படுகிறது. ஆல்கைல்-ஆக்சிஜன் பிணைப்புப்பிளவு நிகழ்ந்திருந்தால்தான் இவ்விதம் காணப்படும் :

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O \vdots C(CH_3)_3 + H_2O^{18} \overset{H^{\oplus}}{\rightleftharpoons} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + (CH_3)_3C-O^{18}H$$

(ii) சமச்சீர்மையற்ற R′ தொகுதிகளையுடைய எஸ்டர்கள் நீராற்பகுக்கப்பட்டால் கிடைக்கும் மூவிணைய ஆல்ககால்கள் பெரிதும் சுழிமாய் கலவைகளாகவேயுள்ளன. எடுத்துக்காட்டு :



90% சுழிமாய் கலவை அடைந்தது
(90% racemised)

(iii) அல்லைலிக் R′ தொகுதி கொண்ட எஸ்டர்களை நீராற் பகுத்தால் மூலக்கூறு அமைப்பு மாற்றமடைந்த விளைவுப்பொருள் கள் கிடைக்கின்றன.

2. எஸ்டர்களின் கார நீராற்பகுப்பு : சோப்பு ஆக்குதல் (Alkaline Hydrolysis of Esters : Saponification)

எஸ்டர்களின் கார நீராற் பகுப்பு,

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' + \overset{\oplus}{Na}\ \overset{\ominus}{OH} \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\ominus}{O}\ \overset{\oplus}{Na} + R'\,OH$$

எஸ்தர் — காரம் — கார்பாக்சிலிக் அமில உப்பு — ஆல்ககால்

$$\big\downarrow H^{\oplus}$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

சோப்பு ஆக்குதல் (saponification) என நடைமுறையில் வழங்கப் படுகிறது. மேலே காட்டியவாறு எஸ்டர்களின் கார நீராற் பகுப்பிலிருந்து கிடைப்பது கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் உப்பு தான். ஒரு புரோட்டான் அமிலத்தோடு இவ் வுப்பை வினைப் படுத்தி கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைத் தனிப்படுத்தலாம்.

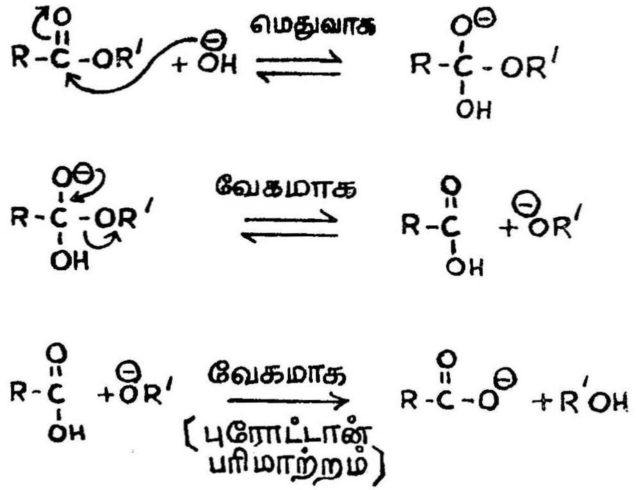
அமிலங்களால் வினைவேகம் மாற்றப்படும் எஸ்டர்களின் நீராற் பகுப்பு வினையைப்போன்று, எஸ்டர்களின் கார நீராற்பகுப்பு மீள் மாற்றம் அடையக்கூடியதல்ல (irreversible); ஏனெனில், காரச் சூழ்நிலையில் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் முற்றிலும் எதிர்மின் அயனிகளாகத்தான் இருக்கும். கார்பாக்சிலேட் அயனி உடனிசைவு விளைவு மூலம் திண்மை பெறக்கூடியது என்றும்,



முழுதாக ஓர் எதிர் மின்சுமையை ஏற்றிருப்பதால் கருக்கவர் தாக்குதலுக்கு உட்படாது என்றும் முன்பே கண்டோம் (பக்கம் 253). ஆகவே, காரச் சூழ்நிலையில் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களை எஸ்டர் ஆக்கம் செய்ய இயலாது என்பது தெளிவு.

இயங்குமுறை :

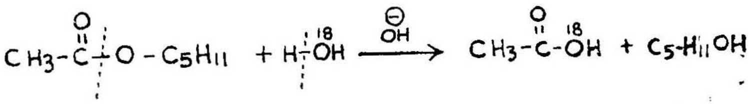
(அ) BAC^2 (Base Catalysed Bimolecular Mechanism with Acyloxygen fission) வழிமுறை : எஸ்டர்களின் கார நீராற்பகுப்பு வினைகளில் பெரும்பாலானவை இவ் வியங்கு முறையைக் கொண்டவையாகும்.



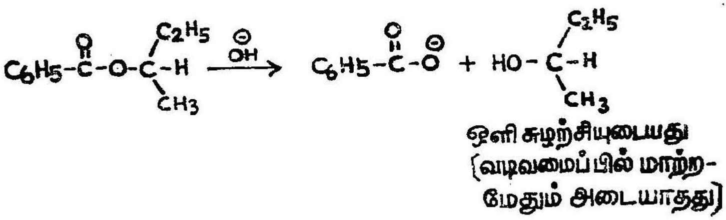
இவ் வியங்கு முறையின் இறுதிப்படியில் அமிலத்திற்கும் ஆல்ககாக்சைடுக்கும் இடையில் நிகழும் புரோட்டான் பரிமாற்றம் (proton exchange) வெகுவேகமாகவும் மீள்மாற்றமற்ற நிலையிலும் நிகழ்வதால் வினைச் சமநிலை வலப்புறச் சார்பாக அமைந்து நீராற் பகுப்பு முற்றுப்பெறுமாறு நடைபெறுகிறது. மேலே சித்திரித்ததற்கு ஏற்ப வேகவியல் ஆய்வுகள், இவ் வினைவேகம் எஸ்டர் மற்றும் ஹைட்ராக்சைடு அயனி ஆகிய இரண்டின் செறிவையும் பொறுத்தது எனக் காண்பிக்கின்றன.

அசைல்-ஆக்சிஜன் பிணைப்புப் பிளவு நிகழ்வதற்கான ஆதாரங்கள்

(i) O^{18} லேபிள் கொண்ட நீரில், அமைல் அசெட்டேட்டின் (amyl acetate) கார நீராற் பகுப்பு, O^{18} லேபில் சிறிதும் அற்ற அமைல் ஆல்ககாலையே (amyl alcohol) தருகிறது.



(ii) ஒளிச்சுழற்சியுடைய (opticallyactive) s-பியூடைல் பென்சோயேட்டை (secondary butyl benzoate) கார நீராற்பகுத்தால் உருவமைப்பில் மாற்றமேதும் அடையாத (retention of configuration) s-பியூடைல் ஆல்ககால் (secondary butyl alcohol) தான் விளைகிறது :



வினைத்திறன் : எஸ்டர்களின் கார நீராற் பகுப்புவினையின் இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையைக் கீழுள்ளவாறு சித்திரிக்கலாம் :



இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையில் வினைமையத்தே எதிர்மின் சுமையின் அடர்வு அதிகரிப்பதால் எஸ்டரின் R, R′ ஆகிய இரண்டிலும் எலெக்ட்ரான் கவரும் தொகுதிகள் பொருத்தப்பட்டால் இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையின்போது சமத்தப்படும் மின் சுமையை அவை தனித்து வினைவேகத்தை அதிகரிக்கும். அன்றியும், இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையில் கார்பனைல் கார்பனிடத்தே இட நெருக்கடி ஏற்படுவதால் இவ் வினைகள் கொள்ளிடத் தடுப்பு விளைவுக்கும் உட்படும். மேற்கண்ட நம் கணிப்புக்கு ஏற்பக் கீழ்க்காணும் வினைத்திறன் வரிசைமுறை காணப்படுகிறது.

மின் முனை விளைவு

$$CHCl_2\,COOCH_3 > CH_2Cl\,COOCH_3 > CH_3COOCH_3$$

குறிப்பு : $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-COOEt$-யின் நீராற்பகுப்பு வினையின்வேகம் CH_3COOEt யின் நீராற் பகுப்பு வினையின் வேகத்தை விடச் சுமார் 10,000 மடங்கு அதிகமாகும்!

கொள்ளிட விளைவு

$$CH_3COOEt > C_2H_5OOEt > (CH_3)_2\,CHCOOEt > (CH_3)_3\,C-COOEt$$

$$CH_3\,CH_2OAC > (CH_3)_2\,CHCH_2OAC > (CH_3)_3CCH_2OAC$$

(ஆ) $B_{AL}1$ இயங்கு முறை (Base catalysed unimolecular mechanism with Alkyl-oxygen fission) : திண்மை மிக்க கார்போனியம் அயனிகளைத் தரவல்ல மூவிணைய மற்றும் ஈரிணைய ஆல்ககால் களிலிருந்து [எடுத்துக்காட்டாக. $(C_6H_5)_2CHOH$. $CH_2=CH-CH(CH_3)-$ போன்ற ஆல்ககால்கள்] பெறப்பட்ட எஸ்டர்களின் கார நீராற் பகுப்பு வினைகள், குறிப்பாக, $B_{AL}1$ இயங்குமுறையைக் கொண் டிருக்கின்றன. வழி முறையில் இது $A_{AL}1$ போன்றதேயாகும்:

$$R'-O-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-R \xrightarrow[\text{வேகமாக}]{\text{மெதுவாக}} R'^{\oplus} + R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O^{\ominus}$$

$$R^{\oplus} + O^{\ominus}H \longrightarrow R-OH$$

மற்றொரு கண்ணோட்டத்தில், இவ்வினை கார்பாக்சிலேட் அயனியை விலகும் தொகுதியாகக் கொண்ட ஒரு S_N^1 வினையாகும். இதற்கு ஒப்ப $B_{AL}1$ வழிமுறை செயல்பட நீர்த்த காரச் சூழ்நிலை அவசியம் ; செறிவு நிறைந்த காரங்கள் பயன்படுத்தப்பட்டால் இவ் வழிமுறை செயல்படுவதில்லை. மேலும் $A_{AL}1$ இயங்கு முறையைப் போன்றே $B_{AL}1$ வழிமுறையிலும், கீழ்க்காணும் அம்சங்கள் காணப்பட வேண்டும்.

(i) மின் முனைவு மிக்க ஊடகங்களில் வினை சாதகமாக நிகழும்.

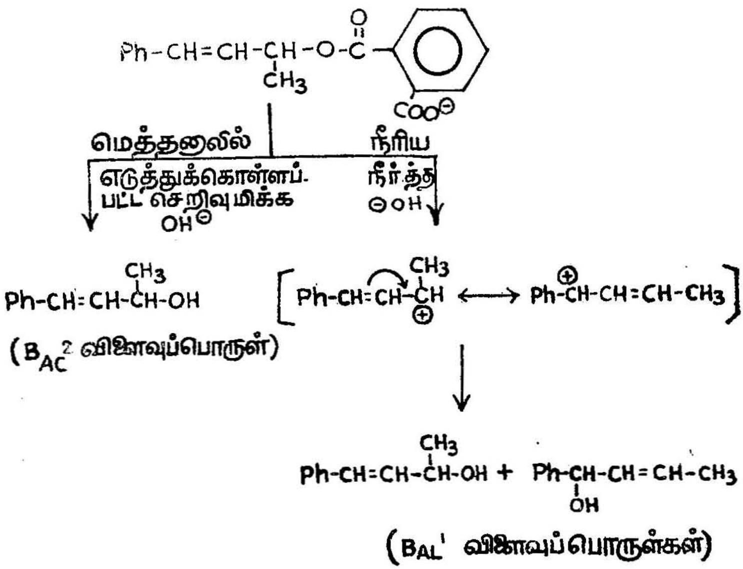
(ii) எலெக்ட்ரான் உந்தும் தொகுதிகள் R′ தொகுதியில் அமைவதாலும் (கார்போனியம் அயனி $R'^{\oplus}$ ஐ திண்மை பெறச் செய்ய), எலெக்ட்ரான் கவரும் தொகுதிகள் R-ல் அமைவ தாலும் ($R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O^{\ominus}$ தொகுதியை ஒரு நல்ல விலகும் தொகுதியாகச் செய்ய) வினை சாதகமாக நிகழும்.

(iii) கொள்விட வினைவுகளுக்கு இவ்வினை உட்படக்கூடாது.

(iv) R′ சமச் சீர்மையற்றமையாக இருந்தால் வினையும் ஆல்ககால் R′OH பெரும்பாலும் ஒரு சுழிமாய் கலவையாக இருக்க வேண்டும்.

(v) R′ அல்லிலிக் தொகுதியாக இருந்தால் அமைப்பு மாற்றமடைந்த ஆல்ககால் வினைவுப்பொருளை எதிர்பார்க்கலாம்.

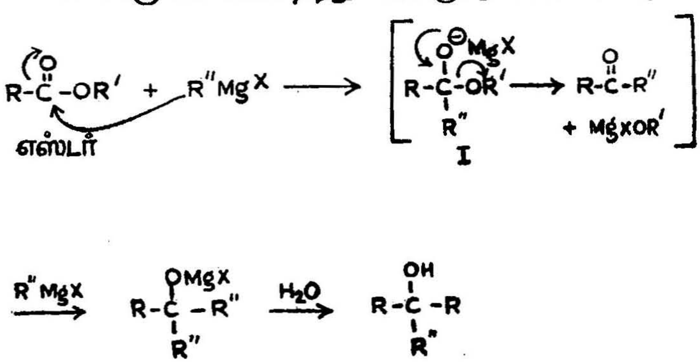
இக் கணிப்புகள் சரியே என்பதைக் கீழ்க்காணும் எடுத்துக் காட்டு விளக்குகிறது :



குறிப்பு :- நீரிய நீர்த்த $OH^{\ominus}$, மெத்தனலில் எடுத்துக்கொள்ளப் பட்ட செறிந்த $OH^{\ominus}$ ஐவிட மின் முனைவு மிக்க ஊடக மாகும்.

3. கிரிக்னார்டு வினைப் பொருளுடன் எஸ்டர்களின் வினை (Reaction of Ester with Griqnard Reaqents)

எஸ்டர்களுடன் வினைபுரிந்து கிரிக்னார்டு வினைப்பொருள்கள்



மூவிணைய ஆல்ககால்களைத் தரும் :

மூவிணைய ஆல்ககால்களைத் தயாரிக்க இது ஒரு சிறந்த முறையாகும். மேலே காட்டியவாறு, ஆல்டிஹைடுகள் கீட்டோன்கள் இவற்றுடன் வினையாற்றியது போன்றே இங்கும் கிரிக்னார்டு வினைப்பொருளின் $R:^{\ominus}$ தொகுதி எஸ்டர் கார்பனைல் கார்பனைத் தாக்கி கருக்கவர் கூட்டு வினையில் ஈடுபட்டு ஆல்காக்சி மெக்னீசியம் ஹேலைடு (I) இடைநிலைப் பொருளைத் தருகிறது. ஆனால், இவ்விடைநிலைப்பொருளில், (ஆல்டிஹைடு கீட்டோன்கள் இவற்றிலிருந்து விளையும் ஆல்காக்சி மெக்னீசியம் ஹேலைடுகளைப் போலன்றி) விலகும் தொகுதி ஒன்று பொருத்தமாய் உளதால் இது விலக்கப்பட்டு விளைவுப்பொருளாக ஒரு கார்போனைல் சேர்மம் (கீட்டோன்) கிடைக்கிறது. இக் கீட்டோன் வழக்கம்போல் கிரிக்னார்டு வினைப் பொருளுடன் கருக்கவர் கூட்டு வினையில் ஈடுபட்டு முடிவில் ஒரு மூவிணைய ஆல்ககாலைத் தருகிறது. இவ்வால்ககாலின் இரண்டு ஆல்கைல் தொகுதிகள் கிரிக்னார்டு வினைப் பொருளிலிருந்து பெறப்பட்டதால் மூன்றில் இரண்டு முழுதொத்த ஆல்கைல் தொகுதிகளையுடைய மூவிணைய ஆல்ககால்களே இவ்வினை மூலம் கிடைக்கும் என்பது தெளிவு. எஸ்டரின் ஹைட்ரோகார்பன் (R) தொகுதியும் கிரிக்னார்டு வினைப்பொருளின் ஆல்கைல் தொகுதியைப்போலவே இருக்கும்படி எடுத்துக்கொண்டால் மூன்றுமே முழுதொத்த ஆல்கைல் அல்லது ஆரைல் தொகுதிகளையுடைய மூவிணைய ஆல்ககால் கிடைக்கும்.

எடுத்துக்காட்டு :

$$C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + 2C_6H_5\,Mg\,Br \xrightarrow{H_2O} C_6H_5-\underset{\underset{\displaystyle C_6H_5}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle C_6H_5}{|}}{C}}-OH$$

முப்பீனைல் ஆல்ககால்
[Triphenyl alcohol]

ஃபார்மிக் அமிலத்தின் எஸ்டர்கள் HCOOR′ இம்முறையில் ஈரிணைய ஆல்ககால்களைத் தரும். எனவே, சமச்சீருள்ள ஈரிணைய ஆல்ககால்களைத் (symmetrical secondary alcohols) தயாரிக்க இது ஒரு சிறந்த வழிவகையாகும். எடுத்துக்காட்டு,

$$H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OEt + 2C_3H_8\,Mg\,Br \longrightarrow C_3H_8-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-C_3H_8$$

எதைல்ஃபார்மேட் [Ethyl formate] n-புரோபல் மெக்னீசியம் புரோமைடு

4. அமீன்களின் அசைல் ஏற்றம் (Acylation of Amines)

அம்மோனியாவும் அதன் வழிப்பொருள்களான ஓரிணைய மற்றும் ஈரிணைய அமீன்களும் அசைல் ஹேலைடுகளுடன் (acyl halides) வினையாற்றி அமைடுகளைக் கொடுக்கின்றன

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X + NH_3 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + HX$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X + H_2N-R' \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHR' + HX$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X + HN\begin{smallmatrix}R'\\R'\end{smallmatrix} \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\begin{smallmatrix}R'\\R'\end{smallmatrix} + HX$$

அமைடுகளைத் தயாரிக்க இது ஒரு பொதுப்படையான வழிவகையாகும். அம்மோனியா N— பதிலீடு செய்யப்படாத அமைடுகளையும், ஓரிணைய அமீன்கள் N— பதிலீடு செய்யப்பட்ட அமைடுகளையும், ஈரிணைய அமீன்கள் N—இருபதிலீடு செய்யப்பட்ட (N—disubstituted) அமைடுகளையும் தருகின்றன. ஆரைல் அமீன்களையும் (aryl amines) அசைல் ஏற்றம் செய்யலாம். இவ் வினைகள் நான்முகி வழிமுறையைக் (tetrahedral mechanisim) கொண்டனவாகும்.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + R'_2\ddot{N}H \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{\overset{\oplus}{N}}\begin{smallmatrix}R'\\R'\end{smallmatrix}\ Cl^{\ominus}$$

$$\downarrow$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NR'_2 + HCl$$

இரண்டு அம்சங்கள் இங்குக் குறிப்பிடத் தக்கவை : (i) மேலே காட்டியபடி அசைல் ஏற்றவினை வெற்றிகரமாகச் செயல்பட அமீனின் நைட்டிரஜனோடு குறைந்தது ஒரு ஹைடிரஜனாவது இருக்க வேண்டியது அவசியம். ஏனெனில், அப்பொழுதுதான் உறுதியுள்ள விளைவுப் பொருள்கள் கிடைக்க வழியுண்டு. இல்லையெனில். வினையின் மீள் தன்மையால் நிகர வினை ஏதும் நிகழ வாய்ப்பில்லை.

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\parallel}}{C}-Cl + :NR_3' \rightleftharpoons R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\parallel}}{C}-N^{\oplus}R_3' + Cl^{\ominus}$$

[3° அமீன்]

ஆகவே, மூவிணைய அமீன்களை இம்முறை மூலம் அசைல் ஏற்றம் செய்யமுடியாது. (ii) வினையின் உடன் விளைவுப் பொருளான (byeproduct) HCl போன்ற அமிலத்தை வினைக் கலவையிலிருந்து ஒரு பொருத்தமான செய்முறையால் நீக்குவதன் மூலம் அமைடு விளைச்சலை அதிகரிக்கலாம். ஏனெனில், அப்படி விலக்கப்படவில்லை யென்றால், HCl உருவாக உருவாகத் தாங்கி மூலக் கூறான அமீனு டன் சேர்ந்து அதன் உப்பை (amine salt) உண்டாக்கி மேற்கொண்டு இவ்வமீன் அசைல் ஏற்ற வினையில் ஈடுபட முடியாமல் செய்யும். இதற்குக் கீழ்க்காணும் இரண்டு செய்முறைகள் பொதுவாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன

(அ) பிரிடின் முறை (Pyridine Method) : இம்முறையில் பிரிடின் போன்ற ஒரு மூவிணைய அமீனின் முன்னிலையில், அசைல் ஏற்றப்பட வேண்டிய அமீனையும் அசைல் ஹேலைடுவையும் வினை புரிய வைத்து அமைடு விளைச்சல் பெருக்கப்படுகிறது.

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\parallel}}{C}-Cl + R_2'NH \xrightarrow[\text{பிரிடின்}]{HCl} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\parallel}}{C}-NR_2'$$

பிரிடின் ஒரு மூவிணைய அமீன் ஆனதால் அமைடாக மாற்றமடை யாமல், உடன் விளைவுப் பொருளான HCl-யுடன் மட்டும் சேர்ந்து பிரிடின் ஹைடிரோ குளோரைடை (pyridine hydrochloride) உரு வாக்கி, வினைக்கு ஏற்படக்கூடிய தீங்கைத் தவிர்க்கிறது.

(ஆ) ஷாட்டன்-பாமன் முறை (Schootten-Baumen Method) :

இம்முறையில் அசைல் ஹேலைடுவாக பென்சாயில் குளோரைடு (benzoyl chloride) பயன்படுத்தப்பட்டு, அசைல் ஏற்றம் நீரிய சோடி யம் ஹைடிராக்சைடின் (aq. NACH) முன்னிலையில் நிகழ்த்தப்படு கிறது. பொதுவாக, அமீன்கள் நீரிய சோடியம் ஹைடிராக்சைடு படிகையில் (layer) கரைவதைவிட அசைல் குளோரைடு படிகையில் அதிகமாகக் கலக்குமாதலால் பென்சாயில் குளோரைடுக்கும் அமீனுக்கும் இடையில் வினை அதிக வாய்ப்புடன் நிகழ்ந்து அமைடு நல்ல பலனுடன் விளைகிறது ; உடன் விளையும் HCl காரத்தால்

$$C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle :O}{\parallel}}{C}-Cl + R_2NH \xrightarrow[(-HCl)]{^{\ominus}OH} C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\parallel}}{C}-NR_2$$

உடனுக்குடன் நடுநிலையாக்கப்படுகிறது.

5. எஸ்டர் குறுக்கங்கள் (Ester Condensations)

(அ) கிலெய்சன் எஸ்டர் குறுக்கம் (Claisen Ester condensation)

குறைந்தது ஒரு α- ஹைடிரஜனுவது உடைய அலிபேட்டிக் எஸ்டர்கள், சோடியம் ஈதாக்சைடு (sodium ethoxide) போன்ற ஒரு காரத்தின் முன்னிலையில், கிலெய்சன் எஸ்டர் குறுக்கம் எனப்படும் ஒரு தற் குறுக்க (self condensation வினையில் ஈடுபட்டு β-கீட்டோ எஸ்டர்களைக் B- ketoesters) கொடுக்கின்றன.

எடுத்துக்காட்டு :

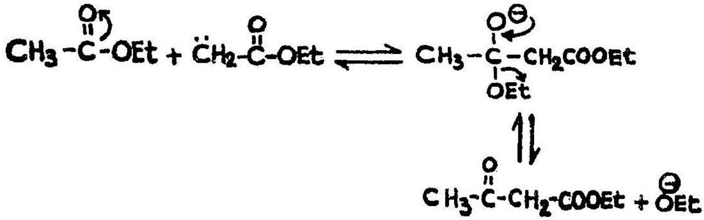
$$2CH_3COOEt + NaOEt \longrightarrow CH_3COCH_2COOEt + C_2H_5OH$$

ஈதைல் அசெடேட் → ஈதைல் அசெட்டோ அசெடேட்

இயங்கு முறை: நான்முகி இயங்குமுறையைக் கொண்ட இவ் வினையின் வழிமுறை ஆல்டால் குறுக்க வினைகளின் (Aldo condensation) வழிமுறையைப்போன்றதேயாகும்.

$$(1)\quad CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OEt + {}^{\ominus}OEt \rightleftharpoons \left[\overset{\ominus}{\ddot{C}H_2} - \overset{O}{\overset{\|}{C}}-OEt \longleftrightarrow CH_2=\overset{O^{\ominus}}{\overset{|}{C}}-OEt\right] + EtOH$$

(2)



$$3.\quad CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2COOEt + \overset{\ominus}{O}Et \longrightarrow$$

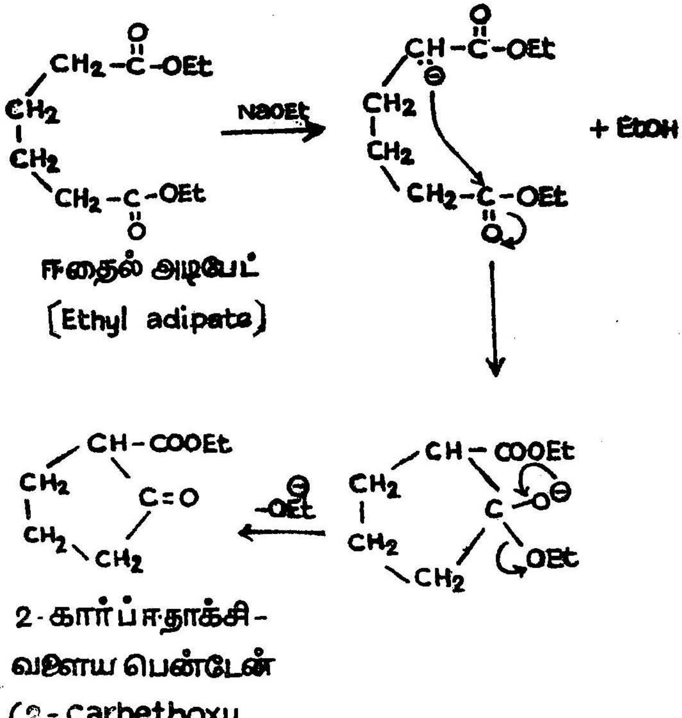
$$\rightarrow \left[CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\ominus}{\ddot{C}H}-COOEt \longleftrightarrow CH_3-\overset{O^{\ominus}}{\overset{|}{C}}=CH-COOEt \longleftrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=\overset{O^{\ominus}}{\overset{|}{C}}-OEt\right] + EtOH$$

அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்டர் ஈதைல் ஆல்ககாலைவிட வன்மை மிக்க அமிலமாதலால் இறுதிப்படியில் இது ஈதைல் ஆல்ககாலுடன் வினைபுரிந்து. உடனிசைவு விளைவால் திண்மை பெறக்கூடிய சோடியோ அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்டரின் (Sodioacetic ester)

எதிர்மின் அயனியை வினைவிக்கின்றது. இவ் வினையின் வழிமுறையில் உள்ள பல சம நிலைகளில் இப்படி ஒன்று தான் வேண்டிய வினைவுப் பொருளைப் பெறச் சமநிலையைச் சாதகமாக அமையும்படி செலுத்துகிறது. குறுக்க வினை முடிவுற்றதும், ஒரு கனிம அமிலத்தைச் சேர்த்து அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்டரைத் தனித்து எடுக்கலாம்.

(ஆ) டிக்மன் குறுக்கம் (Dieckmann Condensation)

இவ் வினை கிலெய்சன் எஸ்டர் குறுக்க வினையின் மூலக்கூறு உட்சார்ந்த ஒப்புடைய வினையாகும் (intramolecular analog)-எடுத்துக் காட்டு :



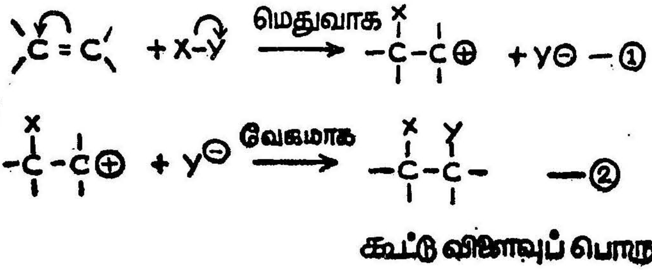
ஆறு அல்லது ஏழு கார்பன்களைக் கொண்ட இரு கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் (dicarboxylic acids) ——— எஸ்டர்களிலிருந்து வளையப் பென்டேன் (cyclopentane) அல்லது வளைய ஹெக்சேன் (cyclohexane) இவற்றின் வழிப்பொருள்களைத் தயாரிக்க இவ்வினை ஒரு சிறந்த வழிவகையாகும்.

8. அரோமேட்டிக் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகள்

(Aromatic Electrophilic Substitution Reactions)

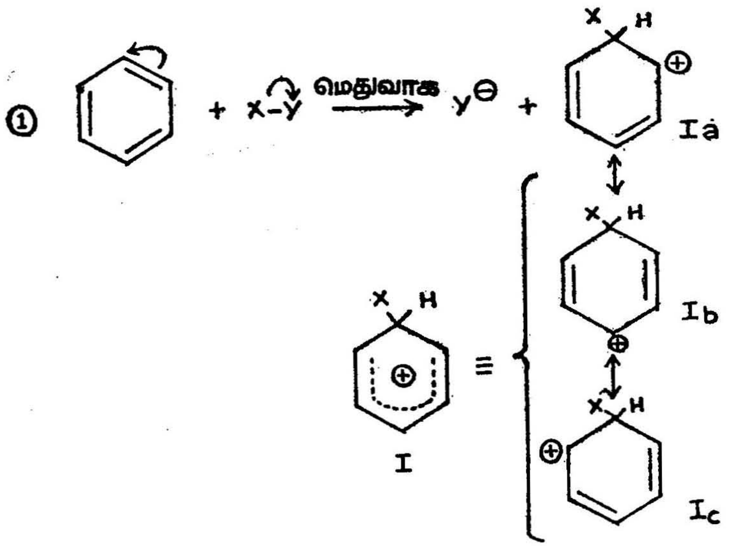
இயங்குமுறை

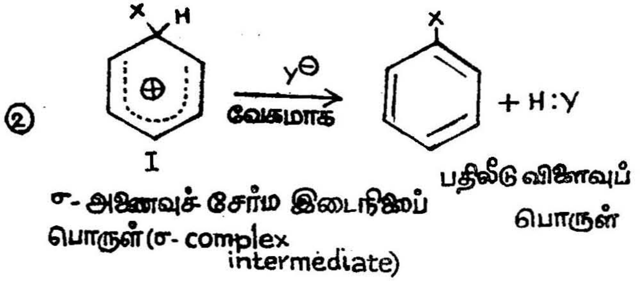
ஆல்கீன்களின் தனிச்சிறப்பான வினைகள் எலெக்ட்ரான் கவர் கூட்டு வினைகள் என்று அத்தியாயம் ஐந்தில் கண்டோம்;



இதற்கு மாறாக, அரோமேட்டிக் சேர்மங்களின்[1] தனிச் சிறப்பான வினைகள் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகளாகும். இவ் வகை வினைகளின் இயங்குமுறையைப் பொதுநிலையாகக் கீழுள்ளவாறு சித்திரிக்கலாம்:

[1] இங்கு நம் ஆய்வுரை விவாதம் பென்சீன் வளையமுள்ள 'பென்சனாய்டு' (benzenoid) அரோமேட்டிக் சேர்மங்களைப்பற்றி மட்டுமே; பென்சீன் வளையமேதுமில்லாமல், ஆனால், $(4n + 2)\ \pi$ எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்டு அரோமேட்டிக் இயல்புகளையுடைய 'நான்பென்சனாய்டு' (Nonbenzenoid) சேர்மங்களைப் பற்றியன்று.

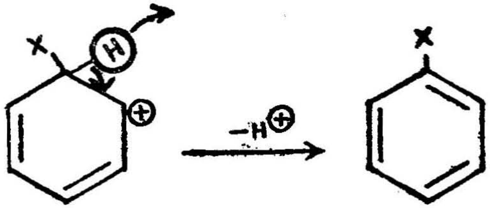




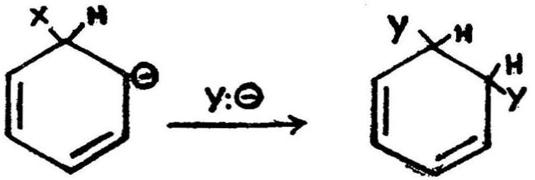
ஆல்கீன்களுக்கும் அரோமேட்டிக்களுக்கும் இடையேயுள்ள இவ் வேறுபாடு அரோமேட்டிக் அமைப்புகளோடு இயைந்த வியத்தகு உடனிசைவு உறுதித் தன்மையே (Resonance Stabilisation) ஆகும்.

அரோமேட்டிக் பதிலீட்டு வினையின் முதற்படியில் பெறப் படும் கார்போனியம் அயனி இடைநிலைப்பொருள் (Ia) அரோ மேட்டிக் கட்டமைப்பை இழந்தவொன்று என்பதைக் கவனிக்க வேண்டும். இதை Ia, Ib, Ic ஆகிய மூன்றின் உடனிசைவுக் கலப்பு (resonance hybrid) அமைப்பாகக் கருதலாம்; அல்லது சுருக்கமாக,

அமைப்பு I போலவும் சித்திரிக்கலாம்.[1] இவ் விடைநிலைப் பொருளிலிருந்து ஒரு புரோட்டான் நீக்கப்பட்டால்,



கிட்டும் பதிலீட்டு விளைவுப் பொருளில் இழக்கப்பட்ட அரோமேட்டிக் கட்டமைப்பு (ஆகவே இதனுடன் இயைந்த உறுதித் தன்மை) மீண்டும் பெறப்படுவதைக் காணலாம். மாறாக, இவ் விடைநிலைப் பொருள் இயல்பான கார்போனியம் அயனிகளைப் போல ஒரு கருக்கவர் வினைப்பொருளுடன் சேர்ந்தால்,



விளையும் கூட்டு விளைவுப் பொருளில் அரோமேட்டிக் அமைப்பு (ஆகவே, இதனுடன் இயைந்த உறுதித் தன்மை) இழக்கப்பட்டு விட்டதைக் காணலாம். அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள் ஏன் கூட்டு வினைக்குப்பதில் பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடுகின்றன என்பதன் காரணம் இப்பொழுது விளங்கும்.

ஆல்கீன்களின் கூட்டு வினையின்போது உருவாகும் கார்போனியம் அயனி இடைநிலைப் பொருள் மேற்கண்டவாறு ஒரு புரோட்டானை இழப்பதால் அதற்கு உடனிசைவு ஆற்றல் பெருக்கம் (gain in resonance energy) ஏதுமில்லை. ஆகவே, அது உடனே ஒரு கருக்கவர் வினைப்பொருளுடன் சேர்ந்து கூட்டு விளைவுப் பொருளைக் கொடுக்கிறது. ஆனால், பென்சீன் கூட்டு வினையில் ஈடுபட்டால் அதனுடைய உடனிசைவு ஆற்றல் இழப்பேதுமின்றி அரோமேட்டிக் கட்டமைப்பின் உறுதித்தன்மையும் பதிலீட்டு விளைவுப்பொருளில் நிலைக்கிறது.

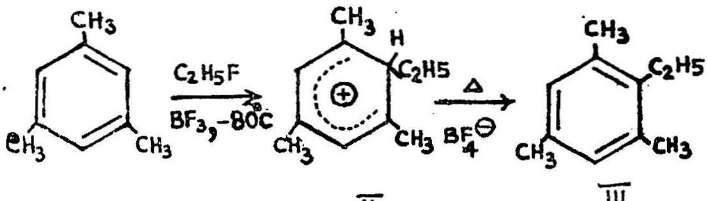
1 இதை, பீனோனியம் அயனி (phenonium ion) என வழங்குவது பொருத்தமே. மூலக்கூறு முழுதும் பரவலாக்கப்பட்ட நேர்மின் சுமையைக்கொண்ட இப் பீனோனியம் அயனி, நேர்மின் சுமை ஒரேயொரு கார்பன்மீது மட்டும் உள்ளடங்கிய (localised) கார்போனியம் அயனியைவிட வலுவானதாகும். இவ்விதம் உடனிசைவு விளைவால் திண்மை பெறக்கூடிய ஒரு கார்போனியம் அயனி உருவாவதாலேயே பென்சீனின் π- எலெக்ட்ரான அமைப்பை ஓர் எலெக்ட்ரான் கவர் வினைப்பொருள் அணுகித் தாக்க வாய்ப்பேற்படுகிறது.

I போன்ற இடைநிலைப் பொருள்களை σ-அணைவுச்சேர்ம இடைநிலைப் பொருள்கள் (σ-Complex intermediates) என்றும், இவை இடைப்படும் அரோமேட்டிக் பதிலீட்டு வினைகளின் இயங்கு முறையை σ-அணைவுச் சேர்ம இயங்குமுறை (σ-complex mechanism) எனவும் வழங்குவர்.

எலெக்ட்ரான் கவர் அரோமேட்டிக் பதிலீட்டு வினைகள், நைட்ரோ ஏற்றம் (Nitration) ஹேலஜனேற்றம் (Halogenation) சல்ஃபனேற்றம் (Sulfonation) டையசோ இணைப்பு (Diazo-coupling) மற்றும் ஃப்ரீடல்-கிராஃப்ட் வினை (Friedel Crafts reaction) போன்ற பல வினைகள் அடங்கிய ஒரு மிக முக்கிய வினை வகையாகும். கரிமச் சேர்மங்களைத் தொகுப்பு முறையில் தயாரித்தலில் இவையொரு பெரும் பங்கு வகிக்கின்றன என்று கூறினால் அது மிகையாகாது. இவ் வினைகள் மூலம் நைட்ரோ போன்ற தொகுதிகளை முதலில் அரோமேட்டிக் அமைப்புகளில் நுழைத்து, பிறகு அவற்றை வேறு பயன்மேம்பட்ட தொகுதிகளாக மாற்றி அமைப்பதன் வாயிலாகவே பெரும்பாலான அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள் பெறப்படுகின்றன,

σ-அணைவுச் சேர்ம இயங்கு முறைக்கான ஆதாரங்கள் (Evidence for σ-Complex Mechanism)

(அ) σ-அணைவுச்சேர்ம இடைநிலைப் பொருள்களைத் தனித்தெடுத்தல் (Isolation of σ-complex intermediates) : பல σ-அணைவுச் சேர்ம இடைநிலைப் பொருள்கள் தனித்தெடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, BF_3 முன்னிலையில், 80°Cல் மெசிடிலீனை (mesitylene) ஈதைல் ஃபுளோரைடு (ethyl fluoride) வுடன் வினைப்படுத்தி இடைநிலைப்பொருளான II தனித்தெடுக்கப் பட்டது :



II III

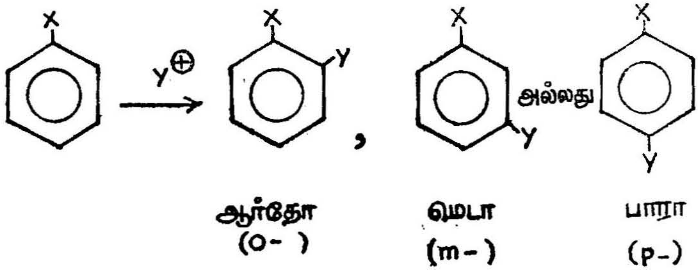
இவ் விடை நிலைப்பொருளின் (II) வெப்ப நிலை உயர்த்தப்பட்டால் இவ் வினையின் பதிலீட்டு விளைவுப்பொருளான (III) கிடைக்கிறது. இதுபோன்ற ஆய்வு முடிவுகள் σ-அணைவுச்சேர்ம இயங்கு முறைக்குச் சிறந்த ஆதாரங்களாகும்.

(ஆ) **ஐசோடோப்பு விளைவுகள்** (Isotope effects) : σ-அணைவுச் சேர்ம இயங்குமுறையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் மெதுவான முதற்படியில் C-H பிணைப்பு உடைவதில்லை; அடுத்த வேகமான படியிலேயே உடைகிறது. ஆகவே, அரோமேட்டிக் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகள் உண்மையாகவே இவ் வியங்குமுறை வழியாகத்தான் நிகழ்கின்றன என்றால் ஐசோடோப்பு விளைவுகளைதயும் இவ் வினைகளில் காணக்கூடாது. இக்கணிப்பிற் கேற்ப, பல எலெக்ட்ரான் கவர் அரோமேட்டிக் பதிலீட்டு வினைகளை, குறிப்பாக நைட்ரோ ஏற்ற வினைகளை, ஆய்ந்ததில் குறிப்பிடத்தக்க அளவு ஐசோடோப்பு விளைவுகள் ஏதுமில்லை எனக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது.

(இ) **மற்றத் தடயங்கள்** : வினை வேகவியல் சார்ந்த ஆய்வுகளும், கட்டமைப்பு-வினைத்திறன் (structure-reactivity) தொடர்பு, மற்றும் நெறிப் படுத்தல் (orientation) சார்ந்த ஆய்வுகளும் σ-அணைவுச்சேர்ம இயங்கு முறை சரியானதே என்பதற்கான சான்றுகளை வழங்குகின்றன.

வினைத்திறனும் நெறிப்படுத்தலும் (Reactivity and Orientation)

ஒரு பதிலீட்டுத் தொகுதி மட்டுமேயுடைய பென்சீனை (mono substituted benzene) எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைக்கு உட்படுத்தினால். நுழையும் புதிய தொகுதி, பென்சீன் வளையத்தில் ஆர்தோ (ortho) மெடா (meta), அல்லது பாரா (para) ஆகிய மூன்று நிலைகளில் எதற்கும் செல்ல வாய்ப்புண்டு.



மேலும், இவ்வினை, பதிலீடு ஏதுமற்ற பென்சீனின் வினைவேகத்தோடு ஒப்பு நோக்கின், வேகமாகவும் நிகழலாம் அல்லது மெதுவாகவும் நிகழலாம். இவ்விரண்டு தன்மைகளும், அதாவது ஆர்தோ, மெடா அல்லது பாரா வினைப்பொருள் பெறப்படுமா, வினைவேகம் பென்சீனின் வினைவேகத்தைவிட அதிகமாகவோ குறைவாகவோ இருக்குமா என்ற இரண்டு தன்மைகளும், பென்சீனில் ஏற்கெனவே

யுள்ள தொகுதியின் இயல்பால் கட்டுப்படுத்தப்படுகின்றது. வினை வேகத்தை அதிகரிக்கும் தொகுதிகளை **வினைத்திறனேற்றும்** (activating) **தொகுதிகள்** என்றும் வினைவேகத்தைக் குறைக்கும் தொகுதிகளை **வினைத்திறனைக் குறைக்குந்தொகுதிகள்** (deactivating) என்றும் வழங்கலாம். எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகள் நிகழ்வதற்கு அரணாக இருந்து வினைவேகத்தை அதிகரிக்கும் வினைத்திறனேற்றும் தொகுதிகள் புதிதாக வரும் தொகுதியைப் பெரும்பாலும் அவற்றிற்கு ஆர்தோ மற்றும் பாராவாகவுள்ள இரண்டு நிலைகளுக்கும் போகுமாறு நெறிப்படுத்துகின்றன. மாறாக, எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகள் நிகழ்வதற்கு முரணாக இருந்து வினைவேகத்தையும் வினைத்திறனையும் குறைக்கும் தொகுதிகள் புதிதாக வரும் தொகுதியைப்பெரும்பாலும் அவற்றிற்கு மெடாவாக (mea) இருக்கும் நிலைகளுக்கே போகுமாறு நெறிப்படுத்துகின்றன. ஹேலஜன்கள் இவற்றிற்கோர் விதிவிலக்காகும்; இவை வினை வேகத்தைக் குறைத்தாலும் ஆர்தோ, பாரா நெறிப்படுத்துவனவாகும்.

இவ் விரு வகைகளையும் சார்ந்த முக்கியத் தொகுதிகள் வருமாறு:

(அ) மெடா நெறிப்படுத்துவன வினைத்திறனைக் குறைக்கும் தொகுதிகள் (Meta Directors: Deactivating groups)

$$\overset{\oplus}{N}R_3 > NO_2 > CN > SO_3H < CHO > CO > COOH$$

$$> -\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR > CONH_2$$

(ஆ) ஆர்தோ-பாரா நெறிப்படுத்துவன (Ortho, para Directors)

(i) **வினைத்திறனேற்றும் தொகுதிகள்** Activating groups):

$O^{\ominus}$, NH_2 NR_2, OH (வன்மை மிக்கவை)

OR, NHCOR, $O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R$, R, Ar (ஓரளவு வன்மை உள்ளவை)

(ii) **வினைத்திறனைக் குறைக்கும் தொகுதிகள்** (Deactivating groups):

ஹேலஜன்கள் (Halogens)

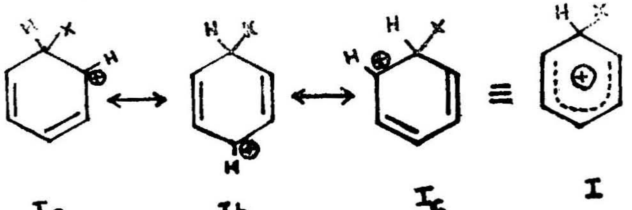
மேற்கண்ட பட்டியலை உற்றுநோக்கினால் கீழ்க்காணும் இரண்டு பொது இயல்புகள் தெரியவரும்.

(அ) பென்சீன் வளைய அமைப்போடு பிணைபட்டிருக்கும் தொகுதி ஒரு தனி அணுவாக எதிர்மின்சுமை ஏந்தியதாக இருந்தாலும் (எடுத்துக்காட்டாக $O^{\ominus}$), அல்லது பென்சீன் வளையத்தோடு நேரிடையாக இணைக்கப்பட்டிருக்கும் அதன் அணு மற்ற

அணுக்களுடன் ஒற்றைப் பிணைப்பு மூலம் மட்டுமே பிணைபட்டிருந் தாலும் (எடுத்துக்காட்டாக NH_2), பென்சீன் வளையத்தில் எலெக்ட் ரான் கவர் பதிலீடு மேலும் நடப்பதற்கு இது அரணாக அமைந்து ஆர்தோ பாரா நெறிப்படுத்தும். ஆனால், ஹேலஜன்கள் இதற்கு ஒரு விதி விலக்காகும். இவை ஆர்தோ பாரா நெறிப்படுத்துவன வாக இருப்பினும் உண்மையில் பென்சீன் வளையத்தில் மேற்கொண்டு பதிலீடு நடக்க ஊக்கமளிப்பவையல்ல. பொதுவாக, ஆர்தோ பாரா நெறிப்படுத்தும் தொகுதிகள் பென்சீன் வளையத்தை நோக்கி எலெக்ட்ரான்களை வழங்கும் தொகுதிகளாகும்.

(ஆ) பென்சீன் வளையத்தின் மீதுள்ள பதிலீட்டுத் தொகுதி நேர்மின் சுமையை ஏந்தியதாக இருந்தாலும் (எடுத்துக்காட்டாக $^{\oplus}NR_3$) அல்லது அத்தொகுதியின் வளையத்தோடு நேரிடையாக இணைபட்டிருக்கும் அணு மற்ற அணு அல்லது அணுக்களோடு பல்பிணைப்பால் பிணைபட்டிருந்தாலும் (எடுத்துக்காட்டாக $-C{\equiv}N$) மெடா பதிலீடு நடக்கிறது. பென்சீன் வளையத்தில் மேற்கொண்டு பதிலீடு நடப்பதற்கு இவை முரணாக அமைகின்றன. இவ் வகைத் தொகுதிகள் எலெக்ட்ரான்களைத் தங்கள் வசம் ஈர்க்கும் (electron withdrawing) தன்மை கொண்டவையாகும்.

விளக்கம் : மேற்கண்ட தொகுதிகள், அவற்றின் மின் தூண்டல் மற்றும் உடனிசைவு விளைவுகள் மூலம் σ- அணைவுச் சேர்ம இடைநிலைப் பொருளை வலுப்படுத்துமா வலுக்குன்றச் செய்யுமா என்பதன் அடிப்படையில், அவற்றின் வினைத்திறன் மற்றும் நெறிப் படுத்தல் ஆகியவற்றை விளக்கலாம். அரோமேட்டிக் எலெக்ட் ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகளில் இடைப்படும் கார்போனியம் அயனி இடைநிலைப் பொருள் Ia, Ib, Ic ஆகிய மூன்று அமைப்பு களையும் கொண்டதோர் உடனிசைவுக் கலப்பு எனக் கண்டோம். இதை அமைப்பு I ல் காட்டியிருப்பது போல் நேர் மின்சுமையானது வளையம் முழுதும் பரவலாக்கப்பட்டிருப்பதாகக் கருதலாம்.

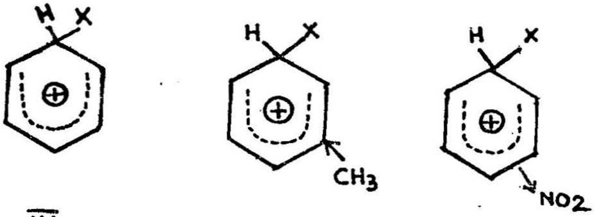


Ia Ib Ic I

இருப்பினும் தாக்கப்படுகிற கார்பனுக்கு ஆர்தோ மற்றும் பாரா நிலைகளிலேயே இம்மின்சுமை பெரிதும் வினியோகிக்கப்படுகிறது. என்பதை மனத்தில் கொள்ளவேண்டும்.

பென்சீன் வளையத்தோடு ஏற்கெனவே பிணைபட்டிருக்கும் தொகுதி எலெக்ட்ரான்களை வளையத்தை நோக்கி வழங்குவதாக இருந்தால், I-ன் மீதுள்ள மின்சுமை தணிக்கப்பட்டு இக் கார்போனியம் அயனி இடைநிலைப் பொருள் வலுப்பெறும். மாறாக, இத் தொகுதி ஓர் எலெக்ட்ரான் கவரும் தொகுதியாக இருந்தால் பென்சீன் வளையத்திலிருந்து எலெக்ட்ரான்களைத் தன்னகத்தே கவருவதன் மூலம் I-ன் மீதுள்ள மின்சுமையைக் கடுமையாக்கி இவ்விடைநிலைப் பொருளின் வலுவைக் குன்றச்செய்யும். அமைப்புகள் Ia, Ib, Ic ஆகியவற்றிலிருந்து, இத் தொகுதிகள் தாக்கப்படும் கார்பனுக்கு ஆர்தோ அல்லது பாரா நிலைகளில் இருந்தால் மட்டுமே, வலுப்படுத்தும் அல்லது வலுக்குன்றச் செய்யும் விளைவின் அளவு அதிகமாயிருக்கும் என்பதைக் காணலாம்.

சான்றாக, பென்சீன், டொலுவீன் (toluene) நைட்ரோ பென்சீன் (Nitrobenzene) ஆகிய மூன்றின் பதிலீட்டு வினைகளின் வேகங்களை ஒப்பு நோக்குவோம். இதற்கு இவை ஒவ்வொன்றிலிருந்தும் உருவாகும் கார்போனியம் அயனி இடைநிலைப் பொருள்களின் கட்டமைப்புகளை (IV—VI) ஒப்பு நோக்க வேண்டும்.



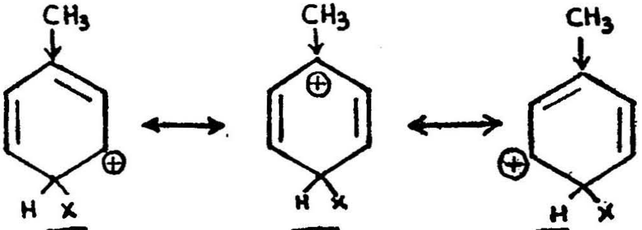
IV V VI

டொலுவீனிலுள்ள (V) மீதைல்தொகுதி எலெக்ட்ரான்களை பென்சீனை நோக்கி வழங்குவதன் மூலம் வளையத்தின்மீது உருவாகும் மின் சுமையைத் தணித்து σ அணைவுச் சேர்மக் கார்போனியம் அயனியை நிலைப்படுத்துகிறது. எனவே, வினை நடப்பது எளிதாக்கப்பட்டு வினைவேகம் அதிகரிக்கிறது; அதாவது பதிலீடு ஏதுமற்ற பென்சீனின் பதிலீட்டு வினையோடு ஒப்பு நோக்கின் டொலுவீனின் பதிலீட்டு வினை நடப்பு எளிதாகி வேகமாக நடைபெறும். மாறாக, நைட்ரோ பென்சீனில் (VI) உள்ள நைட்ரோ தொகுதிவளையத்திலிருந்து எலெக்ட்ரான்களைத் தன் வசம் ஈர்ப்பதன்மூலம் வளையத்தின் மீதுள்ள மின்சுமையைக் கடுமையாக்கிக் கார்போனியம் அயனி இடைநிலைப்பொருளின் வன்மையைக் குன்றச் செய்து, மேலும் பதிலீடு நிகழ்வதற்கு இது முரணாக அமையும். ஆகவே, பதிலீடு ஏதுமற்ற பென்சீனின் பதிலீட்டு வினையோடு

ஒப்புநோக்கின் நைட்ரோ பென்சீனின் பதிலீட்டு வினை நிகழ்வு கடினமாகி வினைவேகம் குறையும். இவ்வாறாக, எலெக்ட்ரான்களை வளையத்தை நோக்கி வழங்கும் தொகுதிகள் பென்சீன் வளையத்தை எளிதாகப் பதிலீட்டு வினையில் ஈடுபடத் தூண்டும்; மாறாக, வளையத்தினின்றும் எலெக்ட்ரான்களை ஈர்க்கும் தொகுதிகள் பென்சீன் வளையம் பதிலீட்டு வினையில் ஈடுபடுவதை மட்டுப் படுத்தும்.

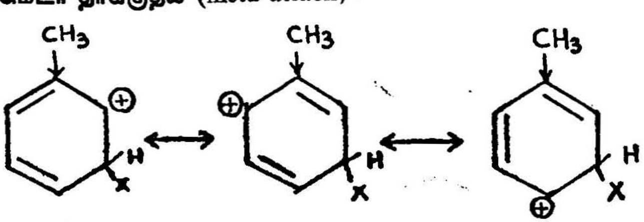
நெறிப்படுத்தல் (orientation): ஆர்தோ, பாரா நெறிப்படுத்தல் (ortho, para orientation), மெடா நெறிப்படுத்தல் (meta oirentation) ஆகிய இரண்டுமே விளைவது ஒரே காரணத்தினால்தான்: அதாவது, ஒரு தொகுதியின் மின் முனைவு பென்சீன் வளையத்தைத் தூண்டுவதாக இருந்தாலும், அல்லது திறன் குன்றச்செய்வதாக இருந்தாலும் ஆர்தோ, பாரா ஆகிய இரண்டு நிலைகளைத்தான் இவ்விரண்டு விளைவுகளுமே பெரும்பாலும் பாதிக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, டொலுவீன் போன்ற ஒரு வினைத்திறனேற்றும் தொகுதியைக்கொண்ட சேர்மத்தின் பாரா மற்றும் மெடா நிலைகளில் பதிலீடு நிகழ்வதால் உருவாகும் கார்போனியம் அயனிகளை ஒப்பு நோக்குவோம். இவை ஒவ்வொன்றும் பின்வரும் மூன்று அமைப்புகளைக் கொண்ட உடனிசைவுக் கலப்பாகும்.

(i) பாரா தாக்குதல் (para attack) :



VII VIII IX

(ii) மெடா தாக்குதல் (meta attack) :

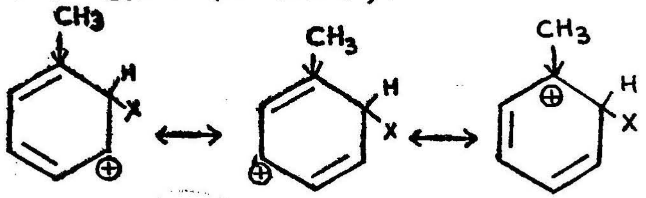


X XI XII

மேற்கண்ட ஆறு கட்டமைப்புகளையும் உற்று நோக்கின், கட்டமைப்பு VIII-ல் மட்டுமே நேர்மின் சுமை மீதைல் தொகுதி நேரிடையாக இணைந்துள்ள கார்பனின்மீது அமைந்திருப்பதைக் காணலாம். மின் தூண்டல் விளைவு மூலம் மீதைல் தொகுதி பென்சீன் வளையத்தின் எல்லா நிலைகளுக்கும் எலெக்ட்ரான்களை வழங்கக்கூடியது எனினும், அது நேரிடையாக இணைந்துள்ள கார்பன்தான் இப்பலனின் பெரும்பகுதியைப்பெறும். எனவே, மற்றவற்றை விடக் கட்டமைப்பு VIII குறிப்பாகத் திண்மை மிகுந்ததாகும். இதன் விளைவாக, பாரா தாக்குதலினால் விளையும் கார்போனியம் அயனியின் உடனிசைவுக்கலப்பு அமைப்பானது, இதுபோன்ற குறிப்பாகத் திண்மை மிகுந்த கட்டமைப்பேதுமற்ற மெடா தாக்குதலினால் விளையும் கார்போனியம் அயனியில் உடனிசைவுக் கலப்பு அமைப்பைவிடத் திடமானது என்பதைக் காணலாம். ஆகவே, பாரா நிலையில் பதிலீடு நிகழ்வது மெடா நிலையில் நிகழ்வதைவிட எளிதாகவும் வேகமாகவும் நடைபெறும்.

இது போலவே, ஆர்தோ நிலையில் நடக்கும் தாக்குதலால் கிடைக்கும் கார்போனியம் அயனியின் உடனிசைவுக்கலப்பு (XIII-XV) அமைப்பும் கட்டமைப்பு XV வழங்கும் பங்கினால், மெடா தாக்குதலால் விளையும் கார்போனியம் அயனியின் உடனிசைவுக்கலப்பமைப்பைவிடத் திடமுடையதாகும்.

ஆர்தோ தாக்குதல் : (Ortho attack) :



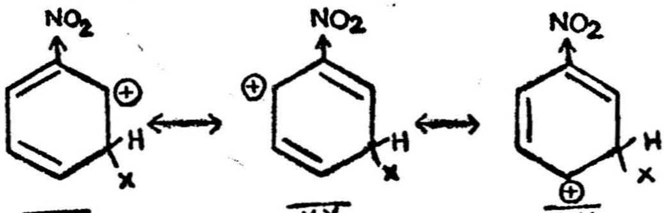
XIII XIV XV

எனவே, டொலுவீனில், மெடா நிலைகளில் பதிலீடு நிகழ்வதைவிட, ஆர்தோ மற்றும் பாரா நிலைகளில் பதிலீடு நிகழ்வது எளிதாகவும் வேகமாகவும் நிகழும். அதாவது, மீதைல் தொகுதி ஒரு ஆர்தோ பாரா நெறிப்படுத்தும் தொகுதியாகும்.

அடுத்து, வினைத்திறனைக் குறைக்கும் ஒரு தொகுதியைக் கொண்ட நைட்ரோ பென்சீன் போன்றதொரு சேர்மத்தின் பாரா மற்றும் மெடா நிலைகளில் பதிலீடு நிகழ்வதால் உருவாகும் கார்போனியம் அயனிகளை ஒப்பு நோக்குவோம். இவை ஒவ்வொன்றும்

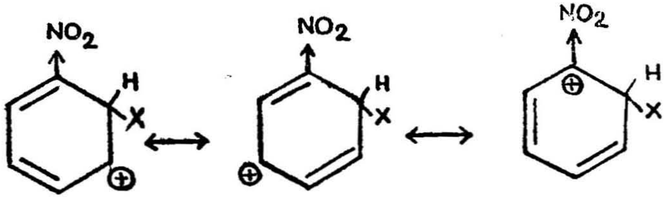
கீழ்க்காணும் மூன்று கட்டமைப்புகளையும் கொண்ட உடனிசைவுக் கலப்பு அமைப்புகளாகும்.

(i) பாரா தாக்குதல் :



XIX   XX   XXI

(ii) மெடா தாக்குதல் :



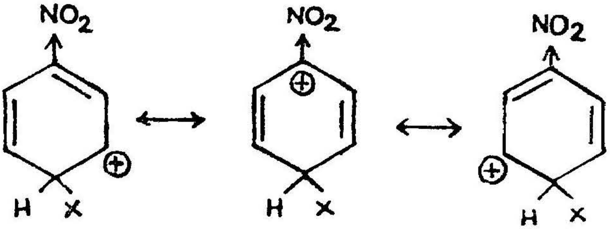
XXII   XXIII   XXIV

மேற்கண்ட ஆறு கட்டமைப்புகளில் XVII-ல் மட்டும் நேர்மின் சுமை நைட்ரோ தொகுதி நேரிடையாக இணைந்துள்ள கார்பனின் மீது அமைந்திருப்பதைக் காணலாம். நைட்ரோ தொகுதி மின் தூண்டல் விளைவு மூலம் பென்சீன் வளையத்தின் எல்லா நிலைகளிலிருந்தும் எலெக்ட்ரான்களைக் கவர்ந்து தன் வசம் ஈர்க்கக்கூடியதெனினும் இவ் விளைவால் பெரிதும் பாதிக்கப்படுவது அதனுடன் நேரிடையாக இணைந்துள்ள கார்பன்தான். ஏற்கெனவே நேர்மின் சுமை வயப்பட்டிருக்கும் இக் கார்பன் மேலும் அதே வகை மின் சுமையைத் தாங்கக்கூடிய ஆற்றல் கொண்டிராதாகையால், கட்டமைப்பு XVII மற்றவற்றைவிடக் குறிப்பாக வலுமிகக் குன்றிய தொன்றாக இருக்கும் என்பது தெளிவு. இதன் விளைவாக, பாரா தாக்குதலினால் விளையும் கார்போனியம் அயனியின் உடனிசைவுக் கலப்பானது உண்மையில் கட்டமைப்புகள் XVI, XVIII இரண்டை மட்டுமே கொண்ட அமைப்பாகும். அதாவது, இக் கார்போனியம் அயனியின் நேர்மின் சுமை இரண்டு கார்பன்கள்மீது மட்டுமே பரவலாக்கப்பட்ட ஓர் அமைப்பாகும். ஆனால், மெடா தாக்குதலால் விளையும் கார்போனியம் அயனிக்கு இத்தகைய தடையேதுமில்லையாதலால் நேர்மின்சுமை மூன்று

கார்பன்கள்மீது பரவலாக்கப்பட்ட மூன்று கட்டமைப்புகள் (XIX–XXI) உண்டு. எனவே, ஒப்புநோக்காக, இது பாரா தாக்குதலால் விளையும் கார்போனியம் அயனியைவிட உடனிசைவால் திண்மை அதிகம் பெறும் ஓர் அமைப்பாகும்.

இதே போன்று ஆர்தோ தாக்குதலால் விளையும் கார்போனியம் அயனியும் (XXII – XXIV) கட்டமைப்பு XXIV-ன் நிலைப்பற்ற தன்மையால், மெடா தாக்குதலால் விளையும் கார்போனியம் அயனியைவிட வன்மை குறைந்தது என்பதைக் காணலாம்.

ஆர்தோ தாக்குதல்

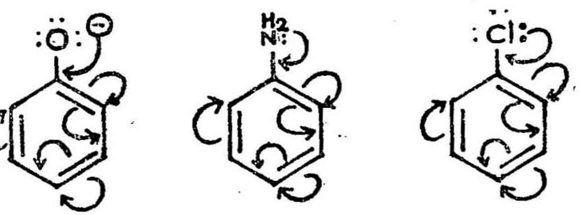


XVI XVII XVIII

ஆகவே, நைட்ரோ பென்சீன் போன்ற சேர்மங்களில் மெடா பதிலீடு (Meta substitution) ஆர்தோ பாரா பதிலீடுகளை (Ortho and para substitutions) ஒப்பு நோக்க எளிதாகவும் வேகமாகவும் நிகழும். அதாவது நைட்ரோ தொகுதி போன்ற எலெக்ட்ரான் கவரும் தொகுதிகள், அரோமெட்டிக் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகளில் மெடா நெறிப்படுத்துவனவாகும் (Meta orienting).

பதிலீட்டுத் தொகுதிகளின் மின் தூண்டல் விளைவின் அடிப்படையில் நெறிப்படுத்தலை மேலே பகுத்தறிந்தோம் பதிலீட்டுத் தொகுதிகளின் உடனிசைவு விளைவின் (Mesomeric effect) அடிப்படையிலும் இதை விளக்கலாம்; சில தொகுதிகளுக்கு உண்மையில் இவ்வகை விளக்கமே முக்கியத்துவம் பெறும். குறிப்பாக $-\ddot{\underset{..}{O}}:^{\ominus}$, $-\ddot{\underset{..}{O}}H$, $-\ddot{N}H_2$, $-\ddot{\underset{..}{Cl}}:$ போன்ற, பென்சீன் வளையத்தோடு நேரிடையாக இணைந்துள்ள அணுவின் மேல் ஒன்று அல்லது மேற்பட்ட பிணைப்பெதிலும் ஈடுபடாத எலெக்ட்ரான் இணைகளைக் (Unshared electron pair) கொண்ட, தொகுதிகளுக்கு இது பெரிதும் பொருந்தும். இத் தொகுதிகள், எலெக்ட்ரான் தூண்டல்

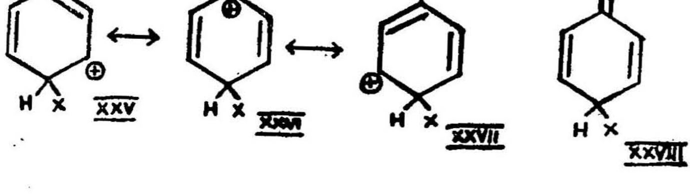
விளைவால் எலெக்ட்ரான்களைத் தங்கள் வசம் கவரும் ஆற்றல் மிக்க அணுக்களைக் கொண்டிருந்தாலும், உடனிசைவு விளைவு மூலம் கீழுள்ளவாறு பென்சீன் வளையத்தை நோக்கி எலெக்ட்ரான்களை வழங்கி இச்சேர்மங்களில் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகள் எளிதில் நடைபெற வகை செய்கின்றன.



பீனாக்சைடு அயனி (Phenoxideion) அனிலீன் (aniline) குளோரோபென்சீன் (Chlorobenzene)

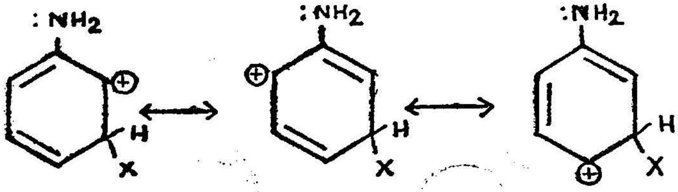
எடுத்துக்காட்டாக, இவ்வகைத் தொகுதி ஒன்றைக் கொண்ட அனிலீன் போன்ற சேர்மத்தில் பாரா தாக்குதலால் விளையும் கார்போனியம் அயனியை உற்றுநோக்குவோம். இக் கார்போனியம் அயனி XXV, XXVI, XXVII ஆகிய மூன்று கட்டமைப்புகள் மட்டுமன்றி, நைட்ரஜன் நேர்மின் சுமையை ஏந்தியுள்ள கட்டமைப்பு XXVIII-யும் கொண்டதோர் உடனிசைவுக் கலப்பமைப்பு மாகும். கட்டமைப்பு XXVIII-ல் எல்லா அணுக்களையும் சுற்றி (ஹைடிரஜன் தவிர) எலெக்ட்ரான் எண்மம் (octet of electrons) நிறைவுற்ற நிலையிலிருப்பதைக் காணலாம்; இவ்வகைக் கட்டமைப்புகள் குறிப்பாக நிலைப்புத் தன்மை மிக்கவையாகும். இத்தகைய திண்மைமிக்கதொரு கட்டமைப்புப் பங்கு பெறுவதால், அனிலீன் மூலக்கூறில் பாரா தாக்குதலால் விளையும் கார்போனியம் அயனி (XXV-XXVIII), அனிலீனில் 'மெடா' தாக்குதலால் விளையும் கார்போனியம் அயனியை (XXIX-XXXI) விட வன்மை மிக்கதாகும்.

(i) பாரா தாக்குதல் (para attack) :



XXV XXVI XXVII XXVIII

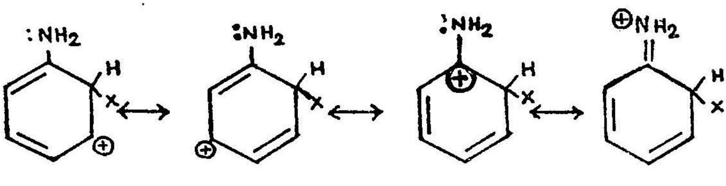
(ii) **மெடா தாக்குதல்** (meta attack) :



XXIX XXX XXXI

இதுபோலவே, ஆர்தோ தாக்குதலால் விளையும் கார்போனியம் அயனியும் கட்டமைப்புகள் XXXII, XXXIII, XXXIV ஆகிய மூன்று மட்டுமன்றி, அமைப்பு XXVIII-க்கு ஒத்த அமைப்புடைய XXXV-யும் கொண்ட திண்மை வாய்ந்ததொரு உடனிசைவுக் கலப்பு அமைப்பு என்பதைக் காணலாம்

ஆர்தோ தாக்குதல் :

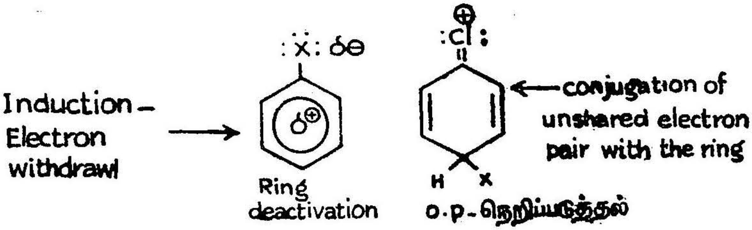


XXXII XXXIII XXXIV XXXV

ஆகவே, அனிலீனில், NH_2 தொகுதிக்கு ஆர்தோ, பாரா ஆகிய நிலைகளில் பதிலீடு நிகழ்வது மெடா நிலையில் நிகழ்வதைவிட எளிதாகவும் வேகமாகவும் நிகழும். அதாவது, NH_2 போன்ற தொகுதிகள், உடனிசைவு விளைவால் பென்சீன் வளையத்தை நோக்கிக் குறிப்பாக ஆர்தோபாரா நிலைகளில் எலெக்ட்ரான்களை வழங்குவதால் பதிலீட்டு வினைகளின்போது இவை ஆர்தோ பாரா நெறிப்படுத்துவனவாகும்.

ஆனால் பதிலீட்டு வினை, வினைத்திறன் அதிகரிப்புடன் (activation) செயல்படுமா, வினைத்திறன் குன்றிச் (deactivation) செயல்படுமா என்பது பதிலீட்டுத் தொகுதியின் மின்தூண்டல் விளைவின் வன்மையைப் பொறுத்தது. எடுத்துக்காட்டாக, ஹேலஜன்கள் எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் மிகுந்தவை ஆகையால், மின்தூண்டல் விளைவின் மூலம் பென்சீன் வளையத்திலிருந்து எலெக்ட்ரான்களைத் தங்கள் வசம் கவர்ந்த வளையத்தின் எலெக்ட்ரான் செறிவைக்குறைத்து, பதிலீட்டு வினைக்கான அதன் வினைத்

திறனைக் குன்றச் செய்கின்றன. இருப்பினும், அவை புதிதாக நுழையும் தொகுதிகளை 'ஆர்தோ', 'பாரா' நிலைகளுக்கே நெறிப் படுத்துகின்றன. இது அவற்றின் மீதுள்ள பிணைப்பெதிலும் ஈடு படாத எலெக்ட்ரான் இணைகளின் 'கான்ஜுகேஷன்' (conjugation) விளைவாலாகும்.



இங்கு ஹேலஜனின் மின்தூண்டல் விளைவு பென்சீன் வளையத்தை வினைத்திறன் குன்றச் செய்வதற்குப் போதுமான ஆற்றல் படைத்ததாயுள்ளது ; ஆனால், நெறிப்படுத்தலையும் கட்டுப்படுத்து வதற்குரிய ஆற்றல் போதுமான அளவு கொண்டதல்ல என்பது வெளிப்படை. NH_2, O_H, OCH_3, $NHCOCH_3$ போன்ற தொகுதிகளும் மின் தூண்டல் விளைவு மூலம் எலெக்ட்ரான் கவர்வனதாம் ; ஆனால், இவற்றின் மின் தூண்டல் விளைவை 'கான்ஜுகேஷன்' விளைவு முற்றிலும் வென்றுவிடுவதால், இத்தொகுதிகள் 'ஆர்தோ' 'பாரா' நெறிப்படுத்துவனவாகவும், பென்சீன் வளையத்தின் வினைத் திறனை அதிகரிப்பனவாகவும் செயல்படுகின்றன. $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}^{\ominus}$ பதிலீட்டுத் தொகுதிதான் எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவாலும், கான்ஜுகேஷன் விளைவாலும் எலெக்ட்ரான்களை வழங்கும் தனிச்சிறப் பானதொரு தொகுதியாகும்.

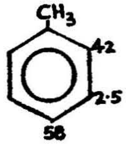
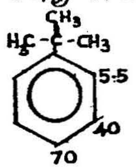
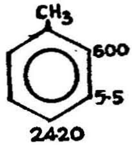
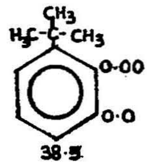
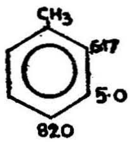
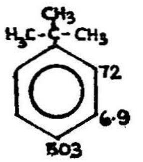
கொள்ளிட விளைவுகள்

அரோமேட்டிக் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகளில் ஆல்கைல் தொகுதிகள் மின் முனைவு விளைவால் எலெக்ட்ரான்களைப் பென்சீன் வளையத்தை நோக்கி உந்துவதன் மூலம் பென்சீன் வளையத்தில் வினைத்திறனை அதிகரிப்பதுடன் புதியதாக வரும் தொகுதியை ஆர்தோ, பாரா நிலைகளுக்குச் செல்லுமாறு நெறிப் படுத்துகின்றனவென்று கண்டோம். ஆனால், மின் முனைவு விளைவுகளைத்தவிரக் கொள்ளிட விளைவுகளும் இவ் வினைகளைப் பாதிக்கக் கூடும் என்பது ஆல்கைல் பென்சீன்களுக்குள்ளேயே (ALKYL BENZENES) உள்ள வினைத்திறன் வேறுபாடுகளைக் கண்காணித் தால் தெரிய வருகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, டொலுவீன், t-ப்யூடைல் பென்சீன் (t-butyl benzene) ஆகிய இரண்டு ஆல்கைல்

பென்சீன்களின் பதிலீட்டு வினை வேகங்களை ஒப்பிட்டுப் பார்த்தால் கீழ்க்காணும் இயல் நிகழ்ச்சி தெரியவருகிறது. அதாவது டொலுவீனின் ஆர்தோ நிலையில் பதிலீடுகள் நிகழ்தல், t-புயூடைல் பென்சீனின் ஆர்தோ நிலையில் பதிலீடுகள் நிகழ்வதைவிட எளிதாகவும் தடையேதுமின்றியும் நடக்கின்றது

இவ் வார்தோ விளைவு (ortho effect) நிச்சயம் கொள்ளிட விளைவால் ஏற்படும் ஒன்றேயாகும். அட்டவணை 8·1ல் தரப்பட்டுள்ள புள்ளி விவரங்கள் இதை மெய்ப்பிக்கின்றன.

அட்டவணை 8·1

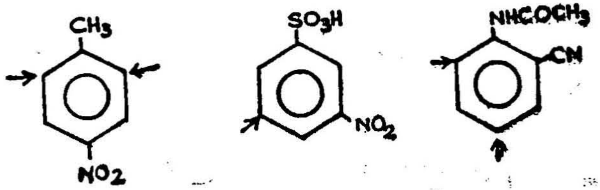
வினை	பகுதிவேகவீத குணகங்கள் (partial Rate Factors)	
	டொலுவீன்	t-புயூடைல் பென்சீன்
நைட்ரோஏற்றம் (Nitration)		
புரோமினேற்றம் (Bromination)		
குளோரினேற்றம் (Chlorination)		

அட்டவணை 8-1-ல் காண்பதுபோன்று ஆர்தோ பதிலீடு டொலுவீனில் நிகழ்வதைவிட t-புயூடைல் பென்சீனில் நிகழ்வது குறிப்பிடத்தக்க அளவு குறைவாகவே உள்ளது. சிறிய மீதைல் தொகுதியை விட நிறைய இடத்தினை அடைக்கின்ற t-புயூடைல் தொகுதியானது ஆர்தோ நிலைகளில், தாக்கி மூலக்கூறு அணுகுவதை அதிகமாகத் தடுகின்றபடியால்தான் மேற்கண்ட வகையில் வினை விளைவு உள்ளதென்பது தெளிவு. பொதுவாக, பதிலீட்டுத் தொகுதி பெரிதாக இருந்தால், பதிலீடு செய்யப்பட்ட பென்சீன்களில் ஆர்தோ நிலையில் தாக்குதல் நிகழ்வது கொள்ளிட விளைவால் தடுக்கப்படும். அன்றியும் பதிலீடு செய்யும் செயலியின்

(substituting agent) பருமனும் ஆர்தோ பதிலீடு நடப்பதன் அளவைக் கட்டுப்படுத்தும். எடுத்துக்காட்டாக, அட்டவணை 8-1-ல் காண்பதுபோல், குளோரினேற்றம், புரோமினேற்றம் இரண்டையும் ஒப்பிட்டால், ஒப்புநோக்காக, பருமன் சிறிதான குளோரினைக்கொண்டு t-புயூடைல் பென்சீனின் ஆர்தோ நிலையில் ஓரளவாவது பதிலீடு செய்யமுடிகிறது. ஆனால், ஒப்புநோக்காகப் பருமன் அதிகமுள்ள புரோமினைக் கொண்டு t-புயூடைல் பென்சீனின் ஆர்தோ நிலையில் சிறிதும் பதிலீடு செய்யமுடிவதில்லை.

ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட பதிலீடுகள் கொண்ட பென்சீன் வளையங்களில் நெறிப்படுத்தல் (Orientation in Benzene Rings with more than one Substituent)

இரண்டு அல்லது மேற்பட்ட பதிலீட்டுத் தொகுதிகள் ஏந்திய பென்சீனில் புதிதாக வரும் தொகுதி எவ்வகையில் நெறிப்படும் என்பது சிக்கலானதொரு பிரச்சினைதான். இருப்பினும் இங்கும் கூடத் திட்டவட்டமான சில கணிப்புகளைச் செய்ய இயலும். பல நேரங்களில் பென்சீன் வளையத்தின் மீது ஏற்கெனவே இருக்கும் தொகுதிகள், ஒன்றின் நெறிப்படுத்துதலை மற்றொன்று வலுப்படுத்தும் விதத்தில் அமைந்திருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, கீழ்க் காணும் இரு பதிலீடுகள் கொண்ட பென்சீன்களில் புதிதாக வரும் தொகுதி அம்புக் குறியால் சுட்டிக்காட்டப்பட்ட நிலைகளுக்குத் தான் நெறிப்படுத்தப்படும் என்று தெளிவாகக் கணிக்கலாம்:



p-நைட்ரோடொலுவீன் (p-Nitrotoluene)

m-நைட்ரோ சல்பானிக் அமிலம் (m-Nitrosulphonic acid)

o-அசெட்டமிடோ பென்சோனைட்ரைல், (o-Acetamido benzonitrile)

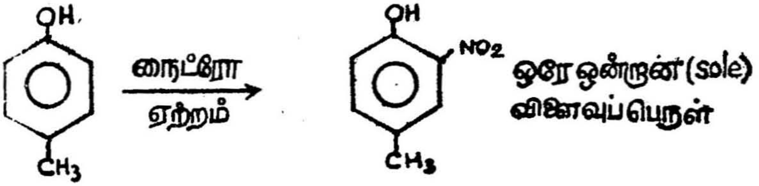
மாறாக, ஒரு தொகுதியின் நெறிப்படுத்தல் விளைவை மற்றொரு தொகுதி எதிர்க்கும் பாங்காக அமைந்துவிட்டால், திட்டவட்டமான கணிப்புகளைச் செய்தல் எளிதன்று; பல விளைவுப் பொருள்கள் அடங்கிய பிரிக்க மிகக் கடினமான கலவைகளே கிட்டும்.

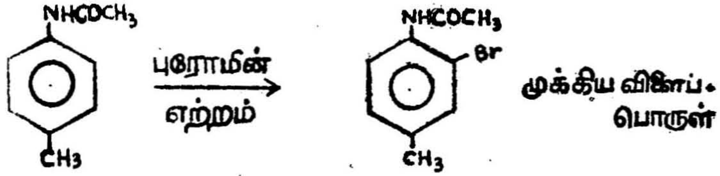
இரண்டு தொகுதிகளின் நெறிப்படுத்தலும் ஒன்றோடொன்று முரண்படுவதாக இருப்பினும், கீழ்க்காணும் சில பொது விதி முறைகளின் அடிப்படையில் புதிதாக வரும் தொகுதி ஏற்கும் நிலையைக் கணிக்கலாம்.

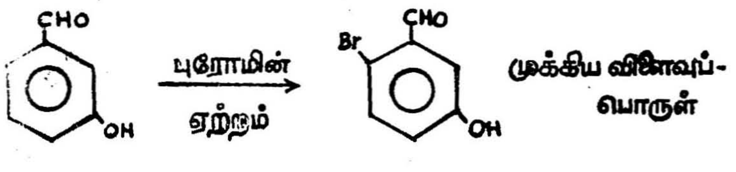
(அ) பென்சீன் வளையத்தின் வினைத் திறனைத் தீவிரமாக அதிகரிக்கும் (strongly activating) தொகுதிகள், வினைத் திறனை ஓரளவே அதிகரிக்கும் (weakly activating) அல்லது வினைத் திறனை குன்றச் செய்யும் (deactivating) தொகுதிகளை நெறிப்படுத்தலில் வென்றுவிடும். இவ் வகையில் பின்வரும் நெறிப்படுத்தும் ஆற்றல் வரிசை (directive power) பயனுடையதாகும்.

NH_2, OH > OCH_3, $NHCOCH_3$ > C_6H_5, CH_3 > metadirector

எடுத்துக்காட்டுகள் :

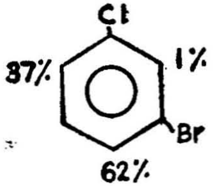




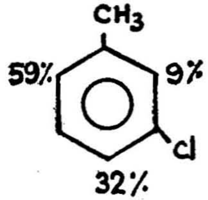


(ஆ) மெடா தொடர்புடைய (meta relationship) இரண்டு தொகுதிகளுக்கிடையே மூன்றாவது ஒரு தொகுதி எளிதில் இடம் பெறுவதில்லை. இது கொள்ளிட விளைவால் வரும் பலனாகும். இப் பலனின் அளவு ஏற்கெனவே அமைந்திருக்கும் இரு தொகுதி

களின் பருமனையும், தாக்கும் வினைப்பானின் பருமனையும் பொறுத்தது.



நைட்ரோ ஏற்றம்

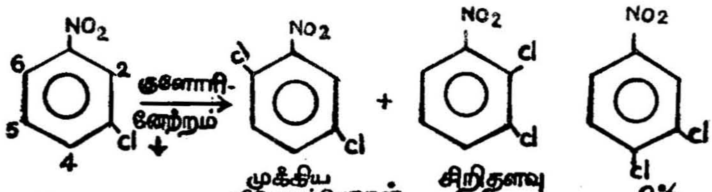


நைட்ரோ ஏற்றம்

எடுத்துக்காட்டு :

(இ) ஒரு மெடா நெறிப்படுத்தும் தொகுதியானது ஓர் ஆர்தோ-பாரா நெறிப்படுத்தும் தொகுதிக்கு மெடா நிலையில் அமைந்திருந்தால், புதிதாக வரும் தொகுதி பெரும்பாலும் மெடா நெறிப்படுத்தும் தொகுதிக்கு ஆர்தோ நிலைக்கே போகிறது.

எடுத்துக்காட்டு :



XXXVI XXXVII XXXIX XL

இந்த எடுத்துக்காட்டு மூன்று பொதுவிதிமுறைகளையும் விளக்கும் ஒன்றாகும். எலெக்ட்ரான் கவர் வினைப்பொருள் தாக்கக் கூடிய நான்கு நிலைகளில், விதிமுறை (அ)-வுக்கு நிலை 5 முரண்படுகிறது; விதிமுறை (ஆ)-வுக்கு நிலை 2 முரண்படுகிறது; விதிமுறை (இ -க்கு நிலை 4 முரண்படுகிறது. ஆகவே, நிலை 6 தாக்கப்பட்டு முக்கிய விளைவுப்பொருளாக XXXVIII கிடைக்கிறது; XXXIX சிறிதளவே கிடைக்கிறது; XL சிறிது கூட விளைவதில்லை.

முக்கிய வினைகள்

1. நைட்ரோ ஏற்றம் (Nitration)

பெரும்பாலான அரோமேட்டிக் சேர்மங்களை எளிதில் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்யலாம். வழக்கமாக நைட்ரோ ஏற்றம்

செய்யும் செயலியாகப் பயன்படுத்தப்படுவது அடர் நைட்ரிக் அமிலமும் அடர் கந்தக அமிலமும் சேர்ந்த ஒரு கலவையேயாகும்.

$$Ar - H + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} Ar-NO_2$$

வினைத்திறன் மிக்க அரோமேட்டிக் சேர்மங்களை நைட்ரிக் அமிலத்தை மட்டுமே பயன்படுத்தி நைட்ரோ ஏற்றம் செய்யலாம். நீர், அசெட்டிக் அமிலம் அல்லது அசெட்டிக் அன்ஹைடிரைடு (acetic ainhydride) இவற்றை ஊடகமாகப் பயன்படுத்தலாம்,

இயங்குமுறை – நைட்ரிக், கந்தக அமிலம் இவற்றின் கலவையைக் கொண்டு நைட்ரோ ஏற்றம் செய்யப்படும் வினையின் இயங்குமுறை வருமாறு :

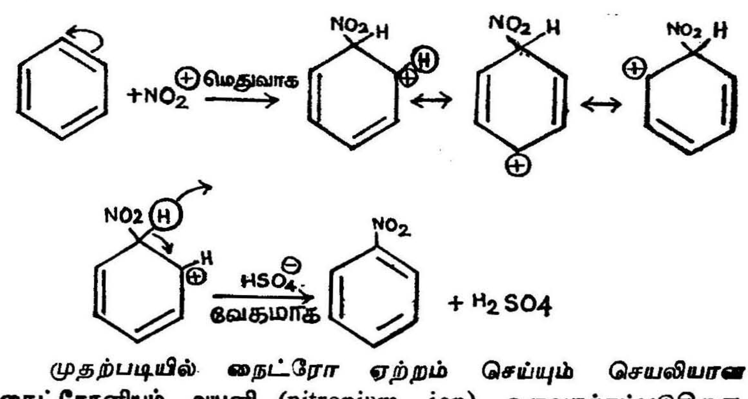
(1) $$H_2SO_4 + HONO_2 \rightleftharpoons H_2\overset{\oplus}{O}-NO_2 + \overset{\ominus}{HSO_4}$$

$$H_2\overset{\oplus}{O}NO_2 \rightleftharpoons H_2O + \overset{\oplus}{NO_2}$$

$$H_2O + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3\overset{\oplus}{O} + \overset{\ominus}{HSO_4}$$

$$2H_2SO_4 + HNO_3 \rightleftharpoons H_3\overset{\oplus}{O} + \overset{\oplus}{NO_2} + 2\overset{\ominus}{HSO_4}$$

(2)



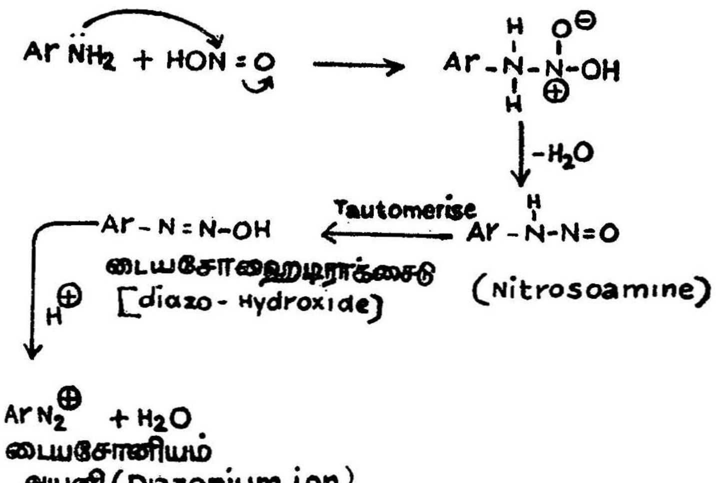
முதற்படியில் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்யும் செயலியான நைட்ரோனியம் அயனி (nitronium ion) உருவாக்கப்படுகிறது. இதன் உருவாக்கம் ஒரு கார-அமிலச் சமநிலையின் (acid-base equilibrium) விளைவேயென்பதை மேற்கண்ட சமன்பாடுகளை உற்று நோக்கின் தெரிய வரும். அமிலத்தன்மைமிக்க கந்தக அமிலம் அமிலமாகவும், ஒப்பு நோக்காக அமிலத்தன்மை குறைந்த நைட்ரிக் அமிலம் காரமாகவும் செயல்படுகின்றன. இயங்குமுறையின்

மற்றப்படிகள் அரோமேட்டிக் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகளின் வழக்கமான வழிமுறைப்படிகளே.

நைட்ரோ தொகுதியை ஒடுக்கி எளிதில் அமீனோ தொகுதியாக மாற்றலாம். இம் மாற்றம் பென்சீன் வளையத்தின் வினைத்திறனைக் குன்றச் செய்யும் (deactivating), மெடா நெறிப்படுத்தும் ஒரு தொகுதியை வினைத்திறனை அதிகரிக்கும் (activating) ஆர்தோ, பாரா நெறிப்படுத்து மொரு தொகுதியாக மாற்றிட வகை செய்கிறது. அடுத்து, 'சேன்மேயர்' வினை (sandmeyer reaction) மூலம் (பக்கம் 381) அமீனோ தொகுதியை எளிதில் வேறு பல வினை புரி தொகுதிகளாக மாற்றிட இயலுமாகையால், தொகுப்பு முறையில் பல்வகை பதிலீட்டுத் தொகுதிகளையும் கொண்ட அரோமேட்டிக் சேர்மங்களைத் தயாரித்தலில், அரோமேட்டிக் நைட்ரோ ஏற்றம் வினையே பெரும்பாலும் இவற்றின் முதற்படியாக அமைகிறது.

2. டையசோ—இணைப்பு (Diazo coupling)

நைட்ரஸ் அமிலத்தைப் (nitrous acid) பயன்படுத்தி அரோமேட்டிக் அமீன்களை டையசோ ஆக்கம் (diazotisation) செய்தல் நன்ருக அறியப்பட்ட ஒரு வினையாகும் :



மேலுள்ளவாறு, நைட்ரஜன்மீது பதிலீடு நிகழ்வதால் விளையும் நைட்ரோசோ அமீன் (nitrosamine) டையசோ ஹைடிராக்சைடாக மாற்றமடைந்து, அடுத்து அமிலச் சூழ்நிலையில் டையசோ

னியம் அயனியாக உருவாகிறது. இவ்விதம் பெறப்படும் டையசோனியம் அயனிகளை 0 – 5° C வெப்ப நிலையில் பாதுகாப்பாக வைக்க இயலும்; ஆனால், உயர் வெப்ப நிலைகளில் இவற்றின் நிலைப்புத்தன்மை பொதுவாக இழக்கப்படும்.

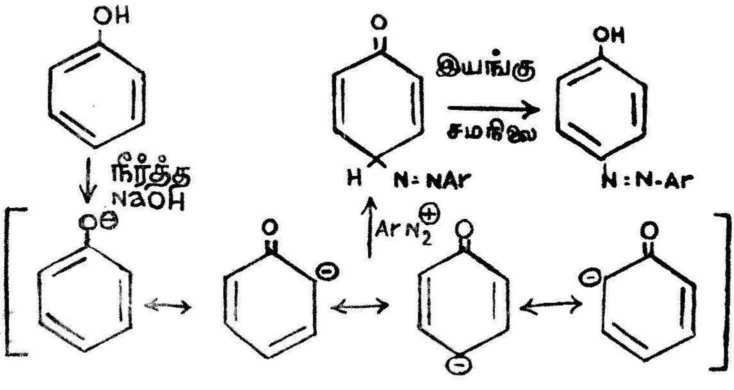
டையசோனியம் அயனிகள் போதுமான அளவு எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மை பெற்றவையாதலால் அரோமேட்டிக் மையங்களுடன் இணைந்து 'அசோ' சேர்மங்களைத் (azo compounds) தரும்.

$$Ar - H + Ar'\overset{\oplus}{N_2} \longrightarrow Ar - N = N - Ar'$$

'அசோ' சேர்மம்

இவ் வினையை டையசோனியம் இணைப்பு (diazonium coupling) வினை என வழங்குவர்.

பொதுவாக, அரோமேட்டிக் அமீன்கள், பீனால்கள் போன்ற வினைத்திறன் மிக்க (active) மூலக்கூறுகளுடன்தான் டையசோ—இணைப்பு நடக்கிறது. மெலிந்த காரங்கள் முன்னிலையில் டையசோனியம் அயனிகளின் நிலைப்புத்தன்மை இழக்கப்படுவதில்லையாதலால், பீனால்களோடு டையசோ இணைப்பு நிகழ்த்தக் காரங்களை வினைவேக மாற்றிகளாகப் பயன்படுத்தலாம்:



மேலே காட்டியவாறு வினைத்திறனை அதிகரிக்கும் தொகுதிக்குப் பாரா நிலையில்தான் பெரும்பாலும் டையசோ—இணைப்பு நடக்கிறது. தாக்கும் செயலியான டையசோனியம் அயனிகளின் பருமனால்தான் இது பெரும்பாலும் விளைகிறது என்பது வெளிப்படை. பாரா நிலை ஏற்கெனவே பதிலீடு செய்யப்பட்டிருந்ததால் ஆர்தோ நிலையில் டையசோ—இணைப்பு நிகழும் எண்ணற்ற சாயப் பொருள்கள் (dyes) டையசோ இணைப்புகள் மூலம் பெறப்பட்டிருக்கின்றன.

(ᵢ). போனேற்றம் (Sulfonation)

அரோமேட்டிக் பதிலீட்டு வினைகளுள் சல்ஃபோனேற்றம் வினையும் ஒரு முக்கிய வினையாகும். அடர் கந்தக அமிலத்தைக்கொண்டு அரோமேட்டிக் வினைமையங்களை எளிதில் சல்ஃபோனேற்றம் செய்யலாம் :

$$Ar - H + H_2SO_4 \longrightarrow Ar\ SO_3H + H_2O$$

புகையும் கந்தக அமிலம் (fuming sulphuric acid, So_3, $ClSo_2OH$) என்ற வினைப்பான்களையும் பயன்படுத்தலாம்.

இயங்குமுறை-அரோமேட்டிக் சல்ஃபோனேற்றம் வினையின் இயங்குமுறை கீழ்வருமாறு :

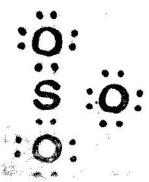
① $$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + HSO_4^{\ominus} + SO_3$$

② $$C_6H_6 + SO_3 \rightleftharpoons C_6H_5^{\oplus}\begin{matrix} H \\ SO_2^{\ominus} \end{matrix}$$ (மெதுவான படி)

③ $$C_6H_5^{\oplus}\begin{matrix} H \\ SO_3^{\ominus} \end{matrix} + HSO_4^{\ominus} \rightleftharpoons C_6H_5SO_3^{\ominus} + H_2SO_4$$ (வேகமான படி)

④ $$C_6H_5SO_3^{\ominus} + H_3O^{\oplus} \rightleftharpoons C_6H_5SO_3H + H_2O$$ (சமநிலை இடமாக அதிக சார்புடையது)

நைட்ரோ ஏற்ற வினையைப்போன்றே, இங்கும் எலெக்ட்ரான் கவர் வினைப்பொருளான SO_3 உருவாக்கமே இயங்குமுறையின் முதற்படியாகும். SO_3 ஒரு நேர்மின் சுமையை ஏந்திய வினைப் பொருளல்ல வெனினும், இது எலெக்ட்ரான் பற்றுக்குறையுடைய



ஒரு லூவிஸ் அமிலம் (Lewis acid) என்பதைக் காணலாம். இயங்குமுறையின் மற்ற இரண்டு படிகளும் வழக்கமான படிகளே. பென்சீன் சல்ஃபானிக் அமிலம் (benzene sulfonic acid) ஒரு வன்மை வாய்ந்த அமிலமாதலால், படி 4-ல் காட்டியது போன்று பிரிகை வடிவைக் கொண்டுள்ள இடப் பக்கமே சமநிலையில் பெரிதும் இருக்கும்.

சல்ஃபோனேற்ற வினை, ஒரு மீள்மாற்றம் அடையக்கூடிய வினையாக இருந்தபோதிலும், குறைந்த வெப்ப நிலைகளில் பின்னேக்கு வினை மெதுவாகவே நிகழ்வதால், பொதுவாக நல்ல பலன்களைத் தருகிறது.

சல்ஃபானிக் அமிலங்கள் வன்மை மிக வாய்ந்த அமிலங்களாதலாலும், கனிம அமிலங்களைவிடக் கரிமக் கரைப்பான்களில் (organic solvents) அதிகமாகக் கரையக் கூடியவையாதலாலும், மற்றும் விலை மலிவானதொன்றாதலாலும் அமில வினைவேக மாற்றிகளாகப் பல கரிம வினைகளின் போது இவை பயன்படுகின்றன. அன்றியும், சல்ஃபானிக் அமிலங்களைச் சல்ஃபோனைல் குளோரைடு (sulfonyl chloride) போன்ற பயன் மேம்பட்ட மற்ற வழிப் பொருள்களாக எளிதில் மாற்ற இயலுமாகையால் இவை இன்றியமையா மூலப்பொருள்களாகும்.

4. ஹேலஜனேற்றம் Halogenation)

இரும்புத்துகள் போன்ற ஒரு வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில், அரோமேட்டிக் சேர்மங்களைக் குளோரின் அல்லது புரோமினுடன் வினையாற்றச்செய்து குளோரினேற்றம் (chlorination) அல்லது புரோமினேற்றம் (Bromination) நிகழச்செய்யலாம்.

$$Ar - H + Cl_2 \xrightarrow{Fe} Ar - Cl + Hcl$$

$$Ar - H + Br_2 \xrightarrow{Fe} Ar - Br + HBr$$

இரும்பும் ஹேலஜனும் வினைபுரிவதால் விளையும் இரும்புக்குளோரைடு (ferric chloride) அல்லது இரும்புப் புரோமைடு (ferric bromide) இவைகள்தாம் உண்மையான வினைவேகமாற்றிகளாகும்: இரும்பு அன்று. இரும்புக்குளோரைடு மற்றும் அலுமினியம் முக்குளோரைடு (Aluminium trichloride) போன்ற லூவிஸ் அமிலங்களையும் நேரிடையாக வினைவேக மாற்றிகளாகப் பயன்படுத்தலாம். அமீன்கள், பினால்கள் போன்ற வினைத்திறன் மிக்க மூலக்கூறுகளை ஹேலஜனேற்றம் செய்ய வினைவேகமாற்றியேதும் தேவையில்லை.

இயங்குமுறை : குளோரினேற்ற வினைக்குக் கீழே தரப்பட்டுள்ள இயங்குமுறையே, அரோமேட்டிக் ஹேலஜனேற்றத்தின் பொதுவான இயங்குமுறையும் ஆகும்.

① $Cl_2 + FeCl_3 \rightleftharpoons FeCl_4^{\ominus} + Cl^{\oplus}$

② $Cl^{\oplus} + C_6H_6 \longrightarrow C_6\overset{\oplus}{H_5}\langle^{H}_{Cl}$ (மெதுவான படி)

③ $C_6\overset{\oplus}{H_5}\langle^{H}_{Cl} \xrightarrow{FeCl_4^{\ominus}} C_6H_5Cl + HCl + FeCl_3$ (வேகமான படி)

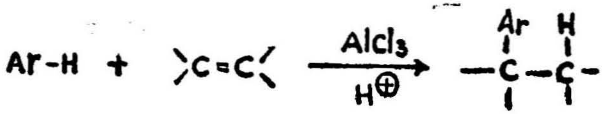
வழக்கம்போல் இங்கும் முதற்படியில் தாக்கும் வினைப் பொருளான $Cl^{\oplus}$ உண்டாக்கப்படுகிறது. இரும்பு முக்குளோரைடு எலெக்ட்ரான் பற்றுக்குறையுள்ள ஒரு லூவிஸ் அமிலமாதலால் ஒரு குளோரின் மூலக்கூறோடு இணைந்து $FeCl^{\ominus}_4$ ——— அயனியும் நேர்மின் சுமைதாங்கிய குளோரோனியம் அயனியும் (chloronium-ion) கிடைக்க வகை செய்கிறது. இயங்கு முறையில் மற்ற இரண்டு படிகளும் வழக்கமான படிகளே.

5. ஃப்ரீடல்—கிராப்ட்ஸ் ஆல்கைல் ஏற்றம்(Friedel-Crafts Alkylation)

அரோமேட்டிக் வளையங்களுடன் ஆல்கைல் பக்கச் சங்கிலிகளை (alkyl side chains) இணைப்பதற்கு இவ் வினை சிறப்பானதொரு முறையாகும்.

$$Ar - H + R - Cl \xrightarrow{AlCl_3} Ar - R + H - Cl$$

ஆல்கைல் ஹேலைடுகள், ஒலிஃபீன்கள் மற்றும் ஆல்ககால்கள் ஆகியவற்றை ஆல்கைல் ஏற்றும் செயலிகளாகப் பயன்படுத்தலாம் இவ் வகையில் ஆல்கைல் ஹேலைடுகளின் வினைத்திறன் வரிசை F > Cl > Br > I என அமைந்துள்ளது. ஒலிஃபீன்கள், குறிப்பாக, சிறந்த ஆல்கைல் ஏற்றம் செய்யும் செயலிகளாகும் :



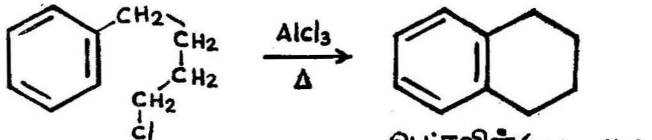
உற்றுநோக்கின் இவ்வினை Ar –H ஒலிஃபீன்களின் இரட்டைப் பிணைப்போடு சேரும் கூட்டு வினை என்பது புலனாகும். ஆல்ககால்களும் நல்ல செயலிகளே ; ஆல்கைல் ஹேலைடுகளைவிட இவை ஆல்கைல் ஏற்ற வினையில் வினைத்திறன் அதிகம் வாய்ந்தவை. வினைப்பொருள் எதுவாய் இருந்தபோதிலும் ஹேலஜனேற்ற வினைக்கு ஒரு வினைவேகமாற்றி அவசியமாகும். இவ் வகையில்

$AlCl_3$ ஒரு சிறந்த வினைவேக மாற்றியாகும்; இதர லூவிஸ் அமிலங்களையும் மற்றும் HF, H_2SO_4 போன்ற புரோட்டான் அமிலங்களையும்கூடப் பயன்படுத்தலாம். வினைத்திறன் மிக்க ஆல்கைல் ஹேலைடுகள் வினைப்பான்களாகப் பயன்படுத்தப்பட்டால் $ZnCl_2$ போன்ற செயலாண்மை குறைந்த வினைவேகமாற்றியே கூடப் போதுமானது.

செய்முறையில் அரோமேட்டிக் சேர்மம், ஆல்கைல் ஹேலைடு, வினைவேகமாற்றி இம் மூன்றும் பொருத்தமானதொரு கரைப்பானில் எடுக்கப்பட்டு இவ்வினை நிகழ்த்தப்படுகிறது. இவ்வகையில் கார்பன் இரு சல்பைடு (carbon-disulphide) தான் வெகுவாகப் பயன்படுத்தப்படும் கரைப்பானுகும்; ஆல்கைல் ஏற்றம் செய்யப்படும் அரோமேட்டிக் சேர்மத்தையே சில வினைகளில் கரைப்பானுகவும் பயன்படுத்தலாம்.

ஃப்ரீடல் — கிராஃப்ட் ஆல்கைலேற்றப் வினையைப் பயன்படுத்திப் புதிய வளையங்களையும் உருவாக்கலாம்.

எடுத்துக்காட்டு :



டெட்ரலின் (Tetralin)

ஐந்து உறுப்புகள் (five membered), மற்றும் ஏழு உறுப்புகள் (seven membered) கொண்ட வளையங்களையும் இம் முறையில் பெறக்கூடுமென்றாலும் ஆறு உறுப்புகள் (six-membered) கொண்ட வளையச் சேர்மங்களைத் தயாரிக்கவே இம் முறை பெரிதும் பயன்படுகிறது.

இயங்குமுறை : ஆல்கைல் ஹேலைடு மீது (தாங்கி) அரோமேட்டிக் வளையத்தால் (தாக்கி) நடத்தப்படும் ஒரு கருக்கவர் பதிலீட்டு (SN) வினையாக இவ் வினையைக் கருதலாம். இவ் வகையில் இதற்குக் கீழ்க்காணும் இரண்டு வழிமுறைகள் உள்ளன.

(அ) ஆல்கைல் ஹேலைடிலிருந்து $AlCl_3$-ல் ஹேலைடு அயனியொன்று விலக்கப்படுவதால் விளையும் ஆல்கைல் கார்போனியம் அயனியானது அரோமேட்டிக் வளையத்தைத் தாக்குவதாகக் கருதலாம் :

$$R\text{-}Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons R^{\oplus} + AlCl_4^{\ominus}$$

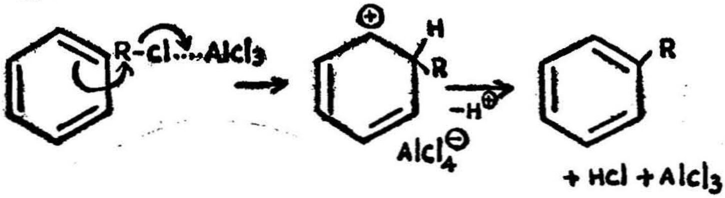
$$R^{\oplus} + C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_5^{\oplus}\!\begin{smallmatrix} H \\ R \end{smallmatrix} \quad \text{(மெதுவான படி)}$$

$$C_6H_5^{\oplus}\!\begin{smallmatrix} H \\ R \end{smallmatrix} + AlCl_4^{\ominus} \rightleftharpoons C_6H_5R + HCl + AlCl_3$$

(வேகமான படி)

நிலைப்புத் தன்மை மிக்க கார்போனியம் அயனிகளைத் தரவல்ல t-புயூடைல் குளோரைடு போன்ற, ஆல்கைல் ஹேலைடுகள் வினையாற்றும்போது இவ் வகை இயங்குமுறை செயல்பட வாய்ப்பு அதிகமுண்டு.

(ஆ) மாறாக, ஆல்கைல் தொகுதியின் கார்பன் வினை மையத்தே ஒரு S_N^2 வகைப் பதிலீடு நடப்பதாகவும் இவ் வினையைக் கருதலாம் :



நிலைப்புத் தன்மை குறைந்த கார்போனியம் அயனிகளைத்தரும், மீதைல் புரோமைடு போன்ற, ஆல்கைல் ஹேலைடுகள் வினைபடும் போது இவ்வகை நேரிடைப் பதிலீட்டு இயங்குமுறை செயல்படும்.

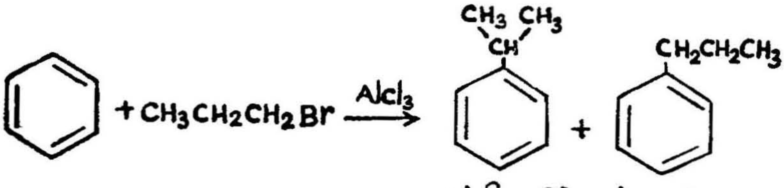
H_2SO4, H_3PO போன்ற அமில வினைவேக மாற்றிகள் முன்னிலையில் ஆல்ககால்களையும் ஆல்கீன்களையும் ஆல்கைல் ஏற்ற செயலிகளாகப் (alkylating agents) பயன்படுத்தலாம். எனக்கண்டோம். இவ்விரண்டு வினைப்பொருள்களுக்குமே இவற்றிலிருந்து பெறப்படும் ஆல்கைல் கார்போனியம் அயனிகள்தாம் உண்மையான ஆல்கைல் ஏற்றம் நிகழ்த்தும் செயலிகளாகும்.

$$CH_2 = CH_2 + H^{\oplus} \rightleftharpoons CH_3CH_2^{\oplus}$$

$$R\text{—}CH{=}CH_2 + H^{\oplus} \rightleftharpoons R\text{—}\overset{\oplus}{C}H\text{—}CH_3$$

$$(CH_3)_3 \text{—} OH \xrightarrow[-H_2O]{H^{\oplus}} (CH_3)_3\, C^{\oplus}$$

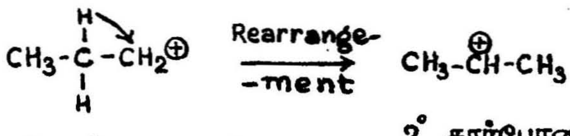
ஃப்ரீடல்-கிராஃப்ட் ஆல்கைலேற்ற வினையின் ஒரு முக்கிய அம்சம் என்னவெனில் இவ் வினையில் அமைப்பு மாற்றமுற்ற விளைவுப் பொருள் கிடைக்க வழிவகையுள்ளது. இவ் வினைமூலம் தொகுப்பு முறையில் அரோமேட்டிக் சேர்மங்களைத் தயாரிக்கத் திட்டமிடும் போது இவ் வரம்பை மனத்தில் கொள்ளவேண்டியது அவசியம். எடுத்துக்காட்டாக, பென்சீனை n-புரோபைல் (n-propyl) புரோமைடுடன் வினையாற்ற வைத்தால் முக்கிய விளைவுப்பொருளாகக் கிடைப்பது ஐசோ-புரோபைல் (isopropyl) பென்சீன்தான்; வினையின் இயல்பான விளைவுப் பொருளான n-புரோபைல் பென்சீன் ஒருபக்க விளைவுப் பொருளாகச் சிறிதளவே கிட்டுகிறது.



முக்கிய விளைவுப் பொருள் (Major product) Minor product

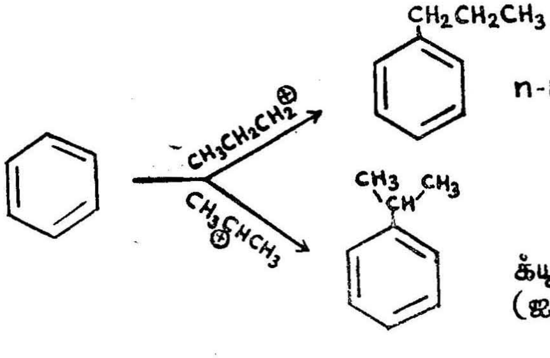
இத்தகைய அமைப்பு மாற்றம் இங்கு நிகழ்வது வியப்பிற்குரியவொன்றன்று. ஏனெனில், கார்போனியம் அயனிகள் இடைநிலைப் பொருளாக இடைப்படும் எவ்வழிமுறையிலும் அமைப்பு மாற்றங்கள் நிகழ்வது இயல்பான நிகழ்ச்சியேயாகும் தொடக்க விளைவுப் பொருளான n-புரோபைல் கார்போனியம் அயனி, மேலும் திண்மையுடைய ஐசோபுரோபைல் கார்போனியம் அயனியாக அமைப்பு மாற்றமுறுவதாலேயே, ஐசோபுரோபைல் பென்சீன் முக்கிய விளைவுப்பொருளாகக் கிடைக்கிறது.

$$CH_3CH_2CH_2Br + AlBr_3 \rightleftharpoons CH_3CH_2\overset{\oplus}{C}H_2 + AlBr_4^{\ominus}$$



1° கார்போனியம் அயனி (திண்மை குறைவு)

2° கார்போனியம் அயனி (திண்மை அதிகம்)



6. ஃப்ரீடல்-கிராஃப்ட்ஸ் அசைல் ஏற்றம் (Friedel-Crafts Acylation)

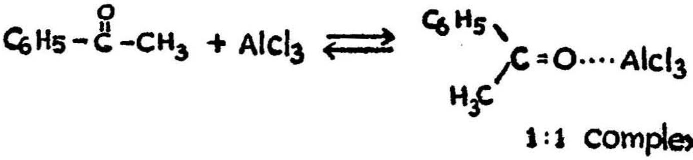
ஃப்ரீடல்-கிராஃப்ட்ஸ் அசைல் ஏற்ற வினை ஆரைல் கீட்டோன்களைத் (aryl ketones) தயாரிக்க ஒரு சிறந்த வழிவகையாகும்.

$$Ar—H + R—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—Cl \xrightarrow{AlCl_3} Ar—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—R + HCl$$

இவ் வினை ஃப்ரீடல்-கிராஃப்ட்ஸ் ஆல்கைல் ஏற்ற வினைக்கு மிக நெருங்கியதும் பயன் மேம்பட்டதுமாகும். அசைல் ஏற்றம் செய்யும் செயலிகளாக அமில ஹேலைடுகளையாவது (ROCl), அல்லது அன்ஹைடிரைடுகளையாவது $[(RCO)_2O]$ பயன்படுத்தலாம்; செயலிகளின் R தொகுதி ஆல்கைலாகவும் இருக்கலாம், ஆரைலாகவும் இருக்கலாம். அன்றியும், R தொகுதி எத்தகையதாகிலும் அமைப்பு மாற்றங்களிலேதும் நிகழ்வதில்லை. வினை வேக மாற்றியாக பெரும்பாலும் $AlCl_3$ தான்பயன்படுத்தப்படுகிறது.

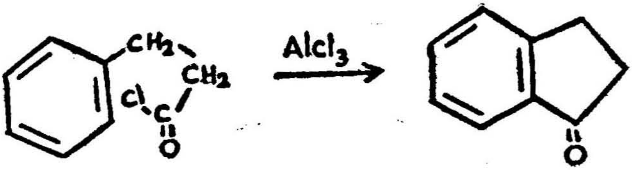
இவ் வினைக்கு ஒரு கரைப்பான் அவசியமாகும்; இவ்வகையில், கார்பன் இரு சல்பைடு (CS_2) நைட்ரோபென்சீன் (nitrobenzene) ஆகியவை நல்ல கரைப்பான்களாகும். தவிர, ஆல்கைல் ஏற்ற வினைக்குப் பயன்படுத்தும் அளவைவிட இங்கு வினைவேக மாற்றியைப் பல மடங்கு பயன்படுத்த வேண்டும். ஏனெனில் வினைவேக மாற்றியின் ஒரு பெரும்பகுதி விளைவுப்பொருளான கீட்டோனோடு சேர்ந்து அணைவுச் சேர்மத்தையுண்டாக்கிச் செயலாற்றல் இழக்கும்.

எடுத்துக்காட்டு :

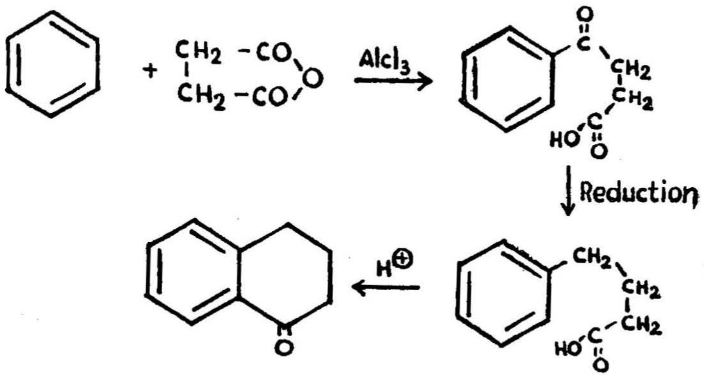


இவ் வினையை ஒரு வளையப்படுத்தும் (cyclisation) வினையாகவும் பயன்படுத்தலாம்.

எடுத்துக் காட்டு :



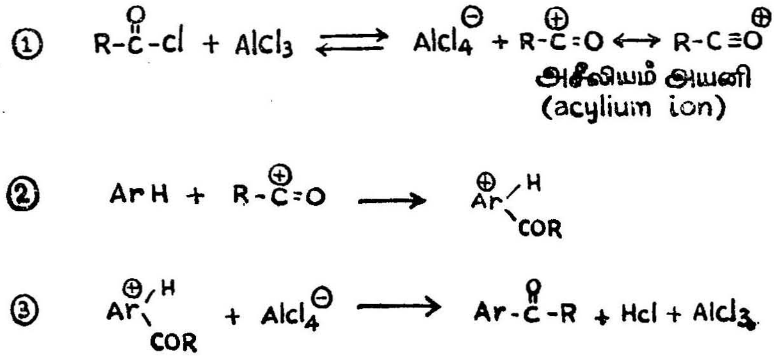
ஐந்து உறுப்புகள் கொண்ட வளையங்களைவிட ஆறு உறுப்புகள் கொண்ட வளையங்கள் தடையேதுமின்றி எளிதில் விளைகின்றன. சக்சினிக் அன் ஹைட்ரைடு (succinic anhydride) போன்ற ஒரு வளைய அன்ஹைட்ரைடு (cyclic anhydride) அசைல் ஏற்றும் செயலியாகப் பயன் படுத்தப்பட்டால் விளையும் கீட்டோனின் பக்க கார்பன் சங்கிலியின் முடிவிடம் ஒரு கார்பாக்சில் (carboxyl) தொகுதியாகவிருக்கும்.



தொடக்க விளைபொருளிலுள்ள கீட்டோ வினைபுரி தொகுதியை CH_2 தொகுதியாக ஒடுக்கிப் பெறப்படும் கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைக்கொண்டு ஓர் உள்விட்ட ஃப்ரீடல்-கிராஃப்ட்ஸ்

அசைல் ஏற்ற வினை (internal Friedel-crafts acylation) நிகழ்த்தி ஒரு வளைய கீட்டோனைப் (cyclic ketone) பெறலாம். இதற்கு ஹேவொர்த் வினை (Haworth reaction) என்பது பெயர்.

இயங்கு முறை — இவ் வினையின் இயங்குமுறை பின்வருமாறு :



முதற்படியில் தாக்கும் வினைப்பொருளான அசீலியம், $R—C \equiv O^{\oplus}$, அயனி (acylium con) உருவாக்கப்படுகிறது. இதிலுள்ள ஒவ்வோர் அணுவும் எண்மத்தைப் (Octet) பெற்றிருப்பதால் சாதாரண ஆல்கைல் கார்போனியம் அயனிகளை, $(R^{\oplus})$ விட இவை நிலைப்புத்தன்மை மிகுந்ததாகும். இயங்கு முறையில் மற்றப் படிகள் இரண்டும் வழக்கமான படிகளே.

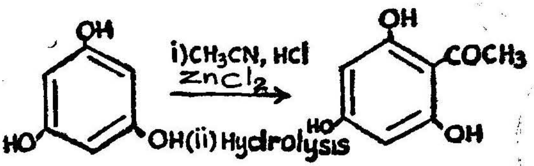
7. ஹோயேஸ் வினை (The Hoesh Reaction)

நைட்ரைல்களைக்கொண்டு, HCl முன்னிலையில், அசைல் ஏற்றம் நிகழ்த்தப்படும் ஃப்ரீடல்-கிராஃப்ட் வினைக்கு **ஹோயேஸ் வினை** (Hoesh reaction) என்பது பெயர்.

$$Ar-H+R-CN \xrightarrow[ZnCl_2]{HCl} Ar—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R$$

இவ் வினை வெற்றிகரமாகச் செயல்பட, HCl தவிர, ZnCl2 போன்ற தொரு குறுக்கச் செயலியும் (condinsing agent) அவசியம். பீனால்கள், பீனால் ஈதர்கள் (phenolic ethers) போன்ற வினைத்திறன் மிக்க அரோமேட்டிக் அமைப்புகளுடன்தான் பொதுவாக இவ்வினை சிறப்பாகச் செயல்படுகிறது

எடுத்துக்காட்டு :



87%

புளோரோகுலிசினல் (Phloroglucinol) புளோரோ அசெட்டோ பீனோன் (Phloroacetophenone)

ரிசார்சினல் (resorcinol), புளோரோகுலிசினல் போன்ற இரண்டு அல்லது மேற்பட்ட ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகள் ஏந்திய பென்சீன் வளையங்களே திருப்தியான பலன்களைத் தருகின்றன.

இயங்குமுறை :

$$R—C \equiv N + H^{\oplus} \xrightarrow{ZnCl_2} R—\overset{\oplus}{C} = NH$$

நைட்ரைலின் இணை அமிலம் [conjugate acid of the nitrile]

$$R—\overset{\oplus}{C} = NH + Ar—H \xrightarrow{-H^{\oplus}} Ar—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—R \quad H_2O \longrightarrow R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—Ar$$

இமினோ இடைநிலைப் பொருள் [imino intermediate]

8. காட்டர்மான் வினை (The Gatterman Reaction)

இவ் வினையில், ஓர் அரோமேட்டிக் வினைமையம், HCl முன்னிலையில் ஹைடிரஜன் சயனைடால் (HCN), ஃபார்மைலேற்றம் (formylation) செய்யப்படுகிறது:

$$Ar—H + H—CN + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} Ar — CH = \overset{\oplus}{N}H_2 Cl^{\ominus}$$

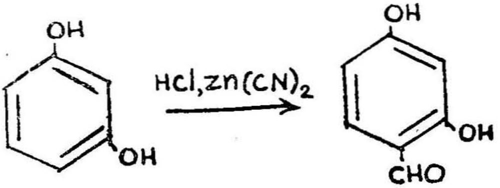
இமினோ ஹைடிரோகுளோரைடு [iminohydrochloride]

$$\xrightarrow{H_2O} Ar—CHO$$

ஹோயேஸ் வினை போன்று இங்கும் குறுக்கச் செயலியாக (condensing agent) $ZnCl_2$ தேவைப்படுகிறது. $Zn(CN)_2$, HCl ஆகிய இரண்டையும் பயன்படுத்தினால், $ZnCl_2$ HCN ஆகியவற்றைப்

பயன்படுத்தவேண்டிய அவசியமில்லை. பீனால்களையும் பீனால் ஈதர்களையும் இவ் வினைமூலம் ஃபார்மைல் ஏற்றம் செய்யலாம்.

எடுத்துக்காட்டு :



ரிசார்சினல் (Resorcinol) 95% ரிசார்சில் ஆல்டிஹைடு (Resorcyl aldehyde)

இயங்குமுறை :

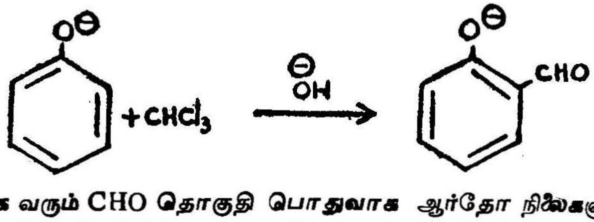
$$H{-}C{\equiv}N \xrightarrow[ZnCl_2]{H^{\oplus}} H{-}\overset{\oplus}{C}{=}NH$$

$$H{-}\overset{\oplus}{C}{=}NH + Ar{-}H \longrightarrow Ar{-}CH{=}\overset{\oplus}{N}H_2 \xrightarrow{H_2O} Ar{-}CHO$$

செய்முறையில் தொடக்க வினைவுப்பொருளான இமினோ ஹைட்ரோகுளோரைடு (imino hydro chloride), பொதுவாகத் தனித்தெடுக்கப்படாமல் அப்படியே நீராற்பகுக்கப்பட்டு ஆல்டிஹைடாக மாற்றப்படுகிறது.

9. ரீமர்-டீமன் வினை (The Reimer-Tiemann Reaction)

இவ் வினையில், ஹைட்ராக்சைடு அயனி முன்னிலையில், அரோமேட்டிக் வளையங்கள் குளோரோபாரத்தால் (chloroform) ஃபார்மைலேற்றம் (formylation) அடைகின்றன. பீனால்களுக்கும், பிர்ரோல் (pyrrole) மற்றும் இண்டோல் (indole) போன்ற சேர்மங்களுக்கும் மட்டுமே இம் முறை பொருந்தும்.



புதிதாக வரும் CHO தொகுதி பொதுவாக ஆர்தோ நிலைகளுக்கே நெறிப்படுத்தப்படுகின்றன. இவை அடைக்கப்பட்டிருந்தால்

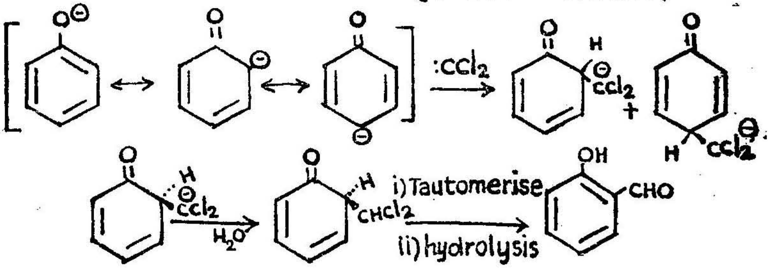
பாரா நிலையில் ஃபார்மைலேற்றம் நிகழ்கிறது. ஃபார்மைல் ஏற்றம் நடத்தப் பல முறைகள் இருந்த போதிலும் ரீமர்-டீமன் வினை ஒன்றுதான் காரச் சூழ்நிலையில் நிகழ்த்தப்படுகிறது என்பது குறிப்பிடத்தக்கது.

இயங்குமுறை : கார்பீன்கள்[1] (carbenes) இடைப்படும் கீழ்க் காணும் இயங்குமுறை இவ் வினைக்குப் பொருத்தமெனக் கருதப் படுகிறது.

$$CHCl_3 + \overset{\ominus}{O}H \rightleftharpoons CCl_3^{\ominus} + H_2O$$

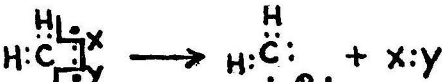
$$CCl_3^{\ominus} \rightleftharpoons Cl^{\ominus} + :CCl_2$$

இருகுளோரோக் கார்பீன்
(Dichlorocarbene)



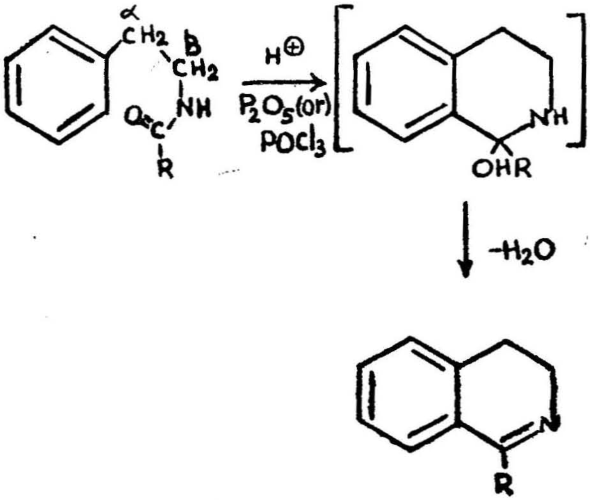
10. பிஷ்லர் –நேபியரால்ஸ்கி வினை (The Bischler – Napieralski Reaction)

1 தனிஉறுப்புகள், கார்போனியம் மற்றும் கார்பேன் அயனிகளைப் போலவே கார்பீன்களும், CH_2:, கணத்தில் மாறக்கூடிய வினை இடைநிலைப் பொருள்களில் ஒருவகையாகும். இவற்றைக் கீழ் சித்திரித்தவாறு, சமச்சீர்ப் பிணைப்புப் பிளவு (homolysis) முறையில் பெறப்படுவனவாகக் கருதலாம்.



கார்பீன்

இது ஒரு வளையப்படுத்தும் (cyclisation) வினையாகும். β-பீனைல்ஈதைல் அமீன்களின் அசைல் வழிப்பொருள்கள் (acyl derivatives of β-phenylethylamin) P_2O_5 அல்லது $POCl_3$ போன்ற அமிலங்களின் முன்னிலையில் இருஹைட்ரோஐசோகுயினோலின் களாக (dihydroisoquinolins) வளையப்படுத்தப்படுகின்றன.



தொடக்க வினைப் பொருளின் α-நிலையிலும் ஒரு ஹைட்ராக்சைல் தொகுதி இருந்தால் மற்றுமொரு நீர் மூலக்கூறு நீக்கமடைந்து ஐசோகுயினோலினே [(isoquinoline) கிடைக்கும். பரந்த செயற் பரப்புக் கொண்ட] து இவ் வினை பயன் மிக்கதொரு வினையாகும்; குறிப்பாக, பல ஐசோகுயினோலின் ஆல்கலாய்டுகள் (isoquinoline alkaloids) தொகுப்பு முறையில் இவ் வினை மூலம் பெறப்பட்டிருக் கின்றன.

9. அரோமேட்டிக் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகள்
(Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions)

தக்க கருக்கவர் வினைப்பொருள்களைக் கொண்டு ஆல்கைல் ஹேலைடுகளிலுள்ள ஹேலஜனை எளிதில் பதிலீடு செய்யலாம் என்று அத்தியாயம் மூன்றில் கண்டோம். எடுத்துக்காட்டு :

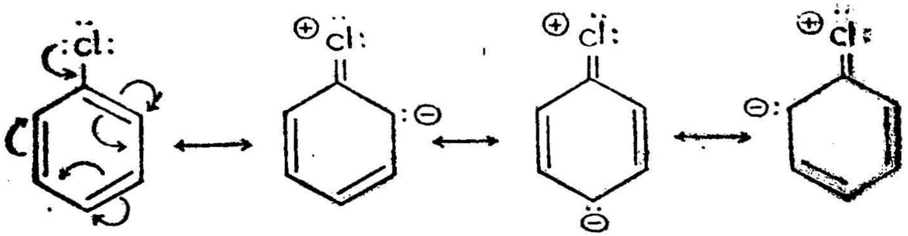
$$OH^{\ominus} + R-Cl \longrightarrow R-OH + Cl^{\ominus}$$

மாறாக, புரோமோபென்சீன், குளோரோபென்சீன் போன்ற ஆரைல் (Aryl) ஹேலைடுகளிலிருந்து ஹேலஜனைக் கருக்கவர் இடப்பெயர்ச்சி (Nucleophilic Displacement) செய்வது மிகக் கடினமானதொரு செயலாகும். சான்றாக, குளோரோ பென்சினைச் சோடியம் ஹைடிராக்சைடு கரைசலில் நெடு நேரம் கொதிக்க வைத்தாலும் இடப்பெயர்ச்சி குறிப்பிடத்தக்க அளவு நிகழ்வதில்லை :



குறிப்பிடத்தக்க அளவு ஹேலஜன் இடப்பெயர்ச்சியைக் காண அதிதீவிரமானதொரு வினைச் சூழ்நிலை தேவைப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக மேற்கண்ட வினையை 300°C மேல் நிகழ்த்தினால்தான் பதிலீட்டு விளைவுப் பொருளான பீனால் கிடைக்கிறது. எனவே, அரோமேட்டிக் வளையங்களுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ள ஹேலஜன்கள் இயல்பாகக் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகளில் (S_N^2, S_N^1 ஆகிய இரண்டு வழிமுறைகளிலுமே) ஈடுபடுவதில்லை என்பது புலனாகும்.

பின் வருமாறு இதை விளக்கலாம். அலிபேட்டிக் குளோரைடுகளில் (ஹேலஜன்களில், பொதுவாக) உள்ள C—Cl பிணைப்பின் எலெக்ட்ரான்கள், எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் மிக்க குளோரினால் அதன் வசம் கவரப்படுவதால் இப் பிணைப்பு $\overset{\sigma+\ \sigma-}{C—Cl}$ என மின்முனைவு கொள்கிறது. இதன் விளைவாக, கருக்கவர் வினைப்பொருள் கார்பனைத் தாக்கி வினைபுரியவும், குளோரின் குளோரைடு அயனியாக விலகவும் சூழ்நிலை சாதகமாகவுள்ளது. ஆனால், இச் சூழ்நிலை ஆரைல் ஹேலைடுகள் மற்றும் வைனைல் ஹேலைடுகளில் (vinyl halides) கீழ்க்காணுமாறு உடனிசைவுச் செயல் விளைவாகத் (resonance interaction) தலைகீழாக மாற்றப்படுகிறது:



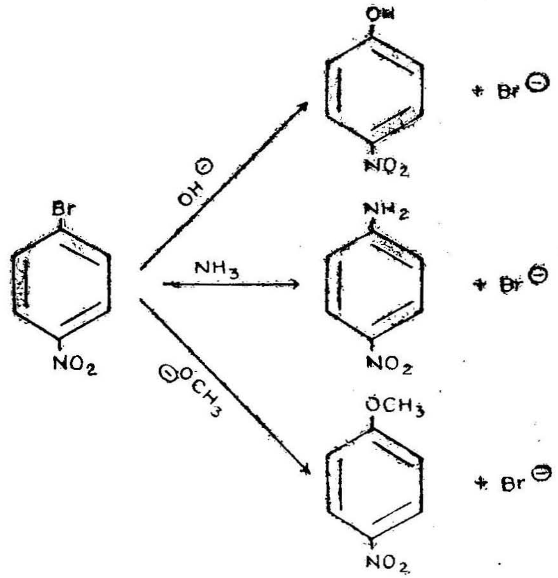
குளோரோபென்சீன்



வைனைல் குளோரைடு

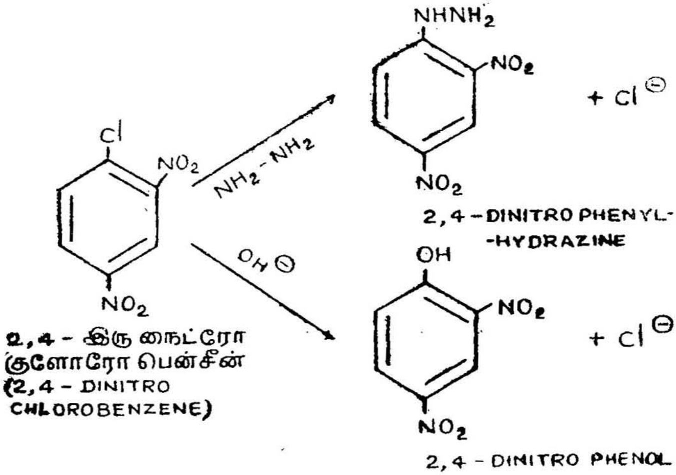
குளோரின் இயல்பாக எதிர்மின் சுமையுடையதாக மின் முனைவு கொள்வதற்குப் பதில், இச் சேர்மங்களில் உடனிசைவுச் செயல் விளைவாக நேர்மின் சுமை ஏந்தியதாகவும், முன்பு ஒற்றைப் பிணைப்பால் கார்பனோடு இணைபட்டிருந்ததற்குப்பதில் இப்பொழுது இரட்டைப் பிணைப்பால் இணைபட்டிருப்பதையும் காணலாம். இவற்றின் விளைவாக C—X பிணைப்புக் குறுகுவதுடன், ஆல்கைல் ஹேலைடுகளில் உள்ளதைவிட வலுவானதாகவும் அமைகிறது. ஆரைல் ஹேலைடுகளிலுள்ள ஹேலஜனை, ஒரு கருக்கவர் வினைப் பொருளைக்கொண்டு இடப்பெயர்ச்சி செய்வது ஏன் கடினமாகிறது என இப்பொழுது விளங்கும்.

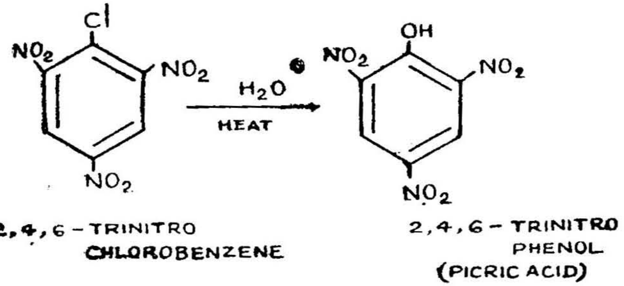
குளோரோ பென்சீன் போன்றதொரு ஹேலோபென்சீன் (halo benzene) கருக்கவர் பதிலீட்டு வினையில் ஈடுபடச் செயலாற்ற லற்றதெனினும், பென்சீன் வளையத்தில் ஹேலஜனுக்கு ஆர்தோ அல்லது பாரா நிலையில் வன்மை வாய்ந்த எலெக்ட்ரான் கவரும் தொகுதி ஒன்று இணைக்கப்பட்டால், ஹேலஜனைக் கருக்கவர் தாக்கு தலால் பதிலீடு செய்ய இயலும். எடுத்துக் காட்டாக, p-நைட்ரோபுரோமோ பென்சீனைக் (p-nitrobromo benzene) கீழ்க் காணும் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகளுக்கு உட்படுத்தலாம் :



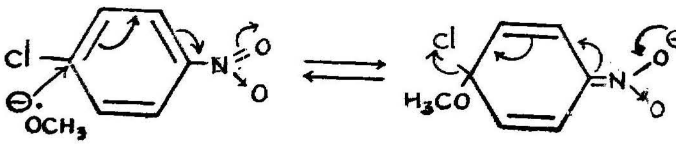
ஆர்தோ பாரா நிலைகளில் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட (2 அல்லது 3) நைட்ரோ போன்ற எலெக்ட்ரான் கவரும் தொகுதிகளை இணைப்ப தால் ஹேலோபென்சீன்களில் கருக்கவர் பதிலீடு தடையேதுமின்றி எளிதில் நிகழ்கின்றது.

எடுத்துக்காட்டுகள் :



ii) 

எடுத்துக்காட்டு (ii)-ல் காண்பதுபோன்று, ஆர்தோ பாரா நிலைகளில் மூன்று வன்மைமிக்க எலெக்ட்ரான் கவரும் தொகுதிகளை இணைப்பதால், H_2O போன்ற வலுக்குறைந்த கருக்கவர் வினைப் பொருளால் கூட ஹேலஜனை இடப்பெயர்ச்சி செய்ய முடிகிறது. இவ்விதம் ஆர்தோ அல்லது பாரா நிலைகளில் நைட்ரோ தொகுதியை இணைப்பதால் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபட ஹேலோபென்சீன்களின் வினைத்திறன் இயல்புக்குமீறி இருப்பதற்குக் காரணம், கீழே காட்டியவாறு, கருக்கவர் தாக்கியால் வினைமையத்தே கொண்டு வரப்படும் எலெக்ட்ரான் சுமையை இசைவுபடுத்திக் கொள்ளக் கூடிய நிலையில் நைட்ரோ தொகுதி அமைந்திருப்பதால்தான்.

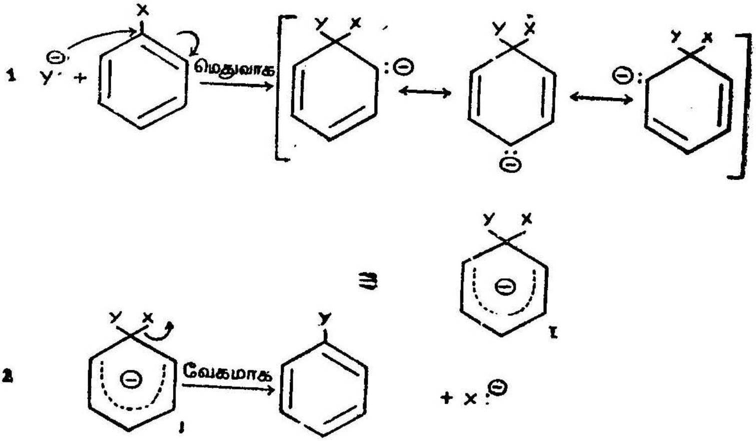


இயங்கு முறைகள்

தாக்கி (substrate), தாக்கும் வினைப்பொருள், ஆகிய இரண்டின் கட்டமைப்புகளையும் பொறுத்து, அரோமேட்டிக் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகள் கீழ்காணும் மூன்றிலொரு இயங்கு முறையில் செயல்படும்.

(அ) 'இருமூலக்கூறு' இயங்குமுறை (Bimolecular Mechanism) :

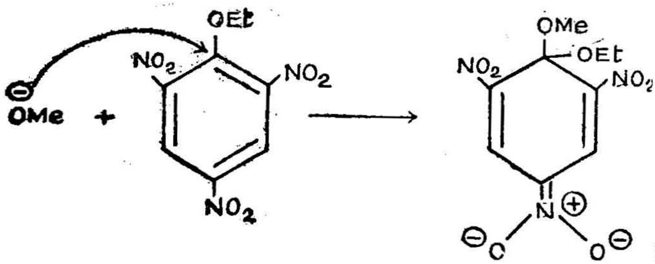
மூன்று இயங்குமுறைகளிலும் முக்கியமான இயங்குமுறை இதுவே. இரண்டு படிகள் கொண்ட இவ் வழிமுறையைக் கீழுள்ள வாறு சித்திரிக்கலாம்.



வினைவேகத்தை நிர்ணயிக்கும் மெதுவான படியான முதற் படியில் தாக்கி, தாங்கி ஆகிய இரண்டு மூலக்கூறுகளும் ஈடுபட்டிருப்பதால்தான் 'இரு மூலக்கூறு' இயங்குமுறையென இது அழைக்கப்படுகிறது. புற வடிவாக இது S_N^2 இயங்கு முறைக்கு ஒப்பானதாகும்.

பலதரப்பட்ட ஆதாரங்கள் இவ்வியங்கு முறைக்குச் சார்பாக வுள்ளன. சான்றாக, எதைல் பிக்ரேட்டை (ethyl picrate) மீதாக்

சைடு அயனியுடன் வினைபட வைத்துக் கீழ்க்காணும் இடைநிலைப் பொருள் (II) தனித்தெடுக்கப்பட்டது.



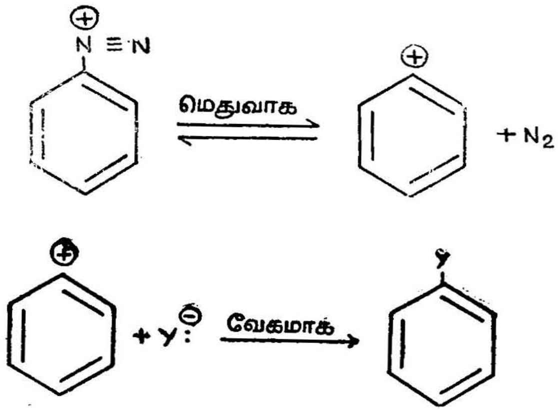
II

'மய்சன்ஹெய்மர்' உப்புகள் (meissenheimer salts) என வழங்கப்படும் இவ்வகை இடைநிலைப் பொருள்களின் கட்டமைப்புகள் NMR நிற நிரல் ஆய்வுகள் மூலம் உறுதிப்படுத்தப்பட்டுள்ளன.

(ஆ) 'ஒரு மூலக்கூறு' இயங்குமுறை (Unimolecular Mechanism)

டையசோனியம் உப்புகள் சிதையும் (decomposition of diazonium salts) வினைகளில் குறிப்பாக இவ்வியங்கு முறை காணப்படுகிறது :

1.

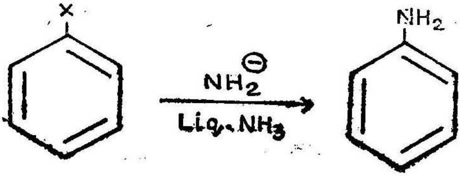


புறவடிவாக இது S_N^1 இயங்கு முறைக்கு ஒப்பானது என்பதைக் காணலாம். இதற்கேற்ப இவ்வினை வேகவியல் சார்பாக Y-ன் அடர்வைச் சாராமல், டையசோனியம் உப்பின் செறிவை மட்டுமே சார்ந்த ஒரு 'முதல் வகை' வினையாகும். மேலும், வேக மாறிலியைப் பென்சீன் வளையத்திலுள்ள மற்றப் பதிலீடு தொகுதி

கள் பாதிக்கும் விதமும் மேற்கண்ட வழிமுறைக்கு ஆதரவாக உள்ளது.

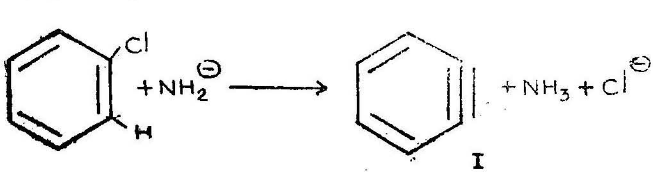
இ. பென்சைன் இயங்குமுறை (Benzyne Mechanism)

ஆர்தோ அல்லது பாரா நிலைகளில் எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதிகளை இணைப்பதால், கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகளில் ஹேலோ பென்சீன்களின் (halo-benzenes) வினைத்திறனை அதிகரிக்கலாம் என்று கண்டோம். இவ்வகை வினைத்திறனேற்றும் (activating) தொகுதிகள் இல்லாவிடினும் ஹேலோபென்சீன்களிலுள்ள ஹேலஜன்களைப் பதிலீடு செய்ய இயலும். ஆனால், இதற்கு மிகவும் வன்மை வாய்ந்த காரங்களைப் பயன்படுத்த வேண்டும். எடுத்துக் காட்டாக, குளோரோ பென்சீன் போன்ற ஓர் ஆரைல் ஹேலைடை, திரவ அமோனியாவை (liquid ammonia) ஊடகமாகக் கொண்டு அமைடு அயனி (amdeion) மூலம் அனிலீனாக (aniline) மாற்றலாம்.



ஆனால், இப் பதிலீடுகள், முன்பு கண்ட 'இருமூலக்கூறு' இயங்கு முறையில் செயல்படுவதில்லை. மாறாகவே 'பென்சைன்' (benzyne) அல்லது 'சேர்ப்பு-நீக்கல்' (addition-elmination) எனப்படும் மூன்றாவதொரு வகை இயங்குமுறை வழியாகச் செயல்படுகிறது. கீழுள்ள வாறு இதைச் சித்திரிக்கலாம் :

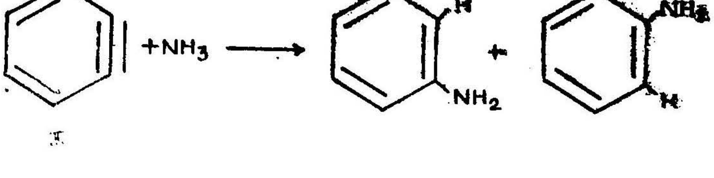
முதற்படி (நீக்கல்)



I

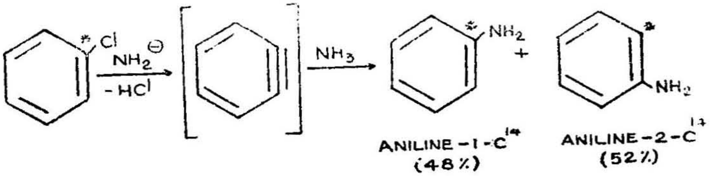
பென்சைன் (BENZYNE)

இரண்டாம்படி (சேர்ப்பு)



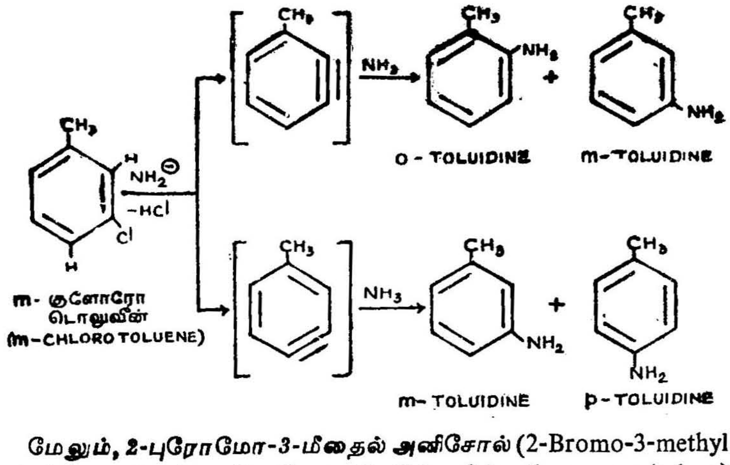
இவ் வியங்குமுறையின் இரண்டாம் படியில், பென்சைன் இடைநிலைப்பொருளை (I) நைட்டிரஜன் இரண்டு நிலைகளிலும் தாக்கி வினையாற்றலாமாகையால் பதிலீடுகள் கொண்ட பென்சைன்கள் (substituted benzyne) இப் படியில் ஐசோமர் தொடர்புடைய இரண்டு அமீன் விளைவுப் பொருள்களைத் தரும் என்று காண்க

பலவகையான ஆதாரங்கள் இவ் வழிமுறைக்குச் சார்பாகவுள்ளன. சான்றாக, C-14 லேபில் கொண்ட குளோரோபென்சீனைப் பொட்டாசியம் அமைடுடன் வினைப்படுத்தி விளையும் அனிலீனை ஆய்ந்தால் C-14 லேபில் ஏறத்தாழச் சமமாக C-1, C-2 ஆகிய இரண்டிற்குமிடையே வினியோகிக்கப்பட்டுக் காண்கிறது.



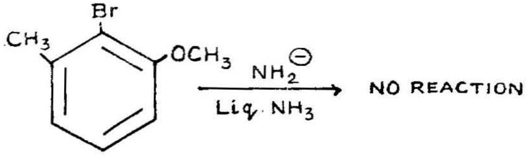
இச் சான்று பென்சைன் போன்ற ஒரு சமச் சீருள்ள இடைநிலைப் பொருள் (symmetritcal intermediate) இடைப்படுவதைக் காட்டுகிறது. இதே போன்று, பதிலீடு செய்யப்பட்ட ஹேலோபென்சீன்கள் வினைப்படுத்தப்பட்டால், ஐசோமர் தொடர்புடைய ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட விளைவுப் பொருள்கள் கிட்டுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு :

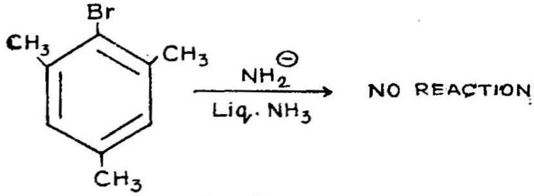


மேலும், 2-புரோமோ-3-மீதைல் அனிசோல் (2-Bromo-3-methyl anisole) மற்றும் புரோமோ மெசிட்டிலீன் (bromomesitylene)

போன்ற, ஹேலஜனுக்கு இரு ஆர்தோ நிலைகளிலும் பதிலீடுகள் கொண்ட ஹேலோபென்சீன்கள் அமைடு அயனியுடன் வினையாற்றி மேற்கண்டவாறு ஒத்திசைவான அமீன்களைத் தருவதில்லை :



2 – புரோமோ – 3 – மீதைல் அனிசோல்



புரோமோ மெசிடிலீன்

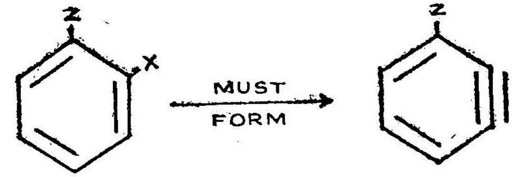
ஹேலஜனை ஏற்றிருக்கும் கார்பனுக்கு அண்டையிலுள்ள இரு கார்பனிலும் ஹைடிரஜன்கள் ஏதுமில்லாததால் HBR நீக்கமடைந்து, பென்சைன் இடை நிலைப்பொருள் கிடைக்க வாய்ப்பில்லை ; எனவே, மேற்கண்ட இரண்டு ஹேலோ பென்சீன்களும் இவ்வழி முறையில் வினைபுரியமுடிவதில்லை.

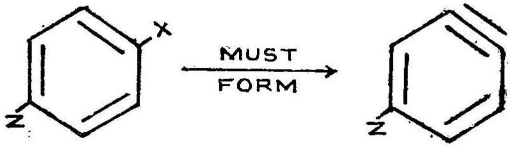
வினைத்திறன் (Reactivity)

'இருமூலக்கூறு' இயங்குமுறையைக் கொண்ட அரோமேட்டிக் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினைகள், விலகும் தொகுதிக்கு ஆர்தோ அல்லது பாரா நிலைகளில் எலெக்ட்ரான்களை ஈர்க்கும் தொகுதிகள் இணைக்கப்படுவதால், வேகமாகவும் எளிதாகவும் நிகழும். இதே அடிப்படையில், விலகும் தொகுதிக்கு ஆர்தோ அல்லது பாரா நிலைகளில் எலெக்ட்ரான்களை உந்தும் தொகுதிகள் இருந்தால், இவ் வினைகளின் வேகம் குறைந்து வினை நிகழ்வது கடினமாகும்.

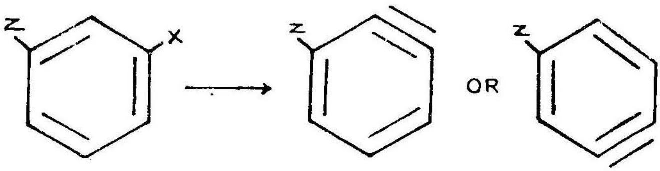
ஆர்தோ தொகுதிகளின் கொள்ளிட விளைவால் 'இரு மூலக் கூறு' இயங்குமுறை வினைகள் பொதுவாகப் பாதிக்கப்படுவதில்லை. ஏனெனில், வினைப்பொருள் வளையத்திற்குச் செங்குத்தாகத் தாக்குகிறது. இருப்பினும், ஆர்தோ தொகுதிகள் இயல்பு மீறி இடம் பெரிது அடைப்பனவாக இருந்தால் கொள்ளிட விளைவால் இங்கும் வினைவேகக்குறைவை எதிர்பார்க்கலாம்.

இவ்வகையில், பென்சைன்கள் இடைப்படும் வழிமுறையில் நிலைமை வேறாகும். இங்கு இரண்டு தன்மைகளைக் கருத்தில் கொள்ள வேண்டும். முதலாவதாக, எத் திசையில் பென்சைன் உருவாகும் என்பதாகும். விலகும் தொகுதிக்கு, கீழே காட்டியவாறு ஆர்தோ அல்லது பாரா நிலைகளில் பதிலீடுகள் இருப்பின் தேர்ந்தெடுப்புக்கு வாய்ப்பில்லை.





ஆனால், ஒரு மெடா பதிலீடு இருக்குமானால், கீழுள்ளவாறு பென்சைன் இரண்டு விதமாக உருவாகலாம்.



இத்தகைய சூழ்நிலைகளில், ஒப்பு நோக்காக அமிலத்தன்மை அதிகமுள்ள ஹைடிரஜன் விலக்கப்பட்டு உரிய பென்சைன் கிடைக்கும். இவ்வமிலத் தன்மை Z தொகுதியின் மின்தூண்டல் விளைவோடு தொடர்புடையதாகையால்; Z எலெக்ட்ரான் கவரும் தொகுதியாக இருந்தால் ஆர்தோ ஹைடிரஜனும், Z எலெக்ட்ரான் வழங்கியாயின் பாரா ஹைடிரஜனும் விலக்கப்படும்.

இரண்டாவதாக, நாம் முன்பே அறிந்தவாறு, இவ்வாறு விளையும் பென்சைன், இரண்டு நிலைகளிலும் தாக்கப்படலாம். நிலைப்புத்தன்மை மிக்க கார்பன் அயனி கிடைக்கும் வகையில் பொதுவாக இது நிகழும்; Z தொகுதியின் மின் தூண்டல் விளைவாலேயே இதுவும் கட்டுப்படுத்தப்படும்.

முக்கிய வினைகள்

(I) **ஆரைல் ஹேலைடுகள் தாங்கிகளாக** (Aryl halides as substrates)

1. $\overset{\ominus}{OH}$ **தொகுதியால் இடப்பெயர்ச்சி** (Displacement by OH)

$$ArX + \overset{\ominus}{OH} \longrightarrow ArOH + X^{\ominus}$$

விலகும் தொகுதிக்கு ஆர்தோ அல்லது பாரா நிலைகளில் நைட்ரோ போன்ற வினைத்திறனேற்றும் தொகுதிகள் இணைக்கப் பட்டிருந்தாலும் அல்லது அதிதீவிரமான வினைச்சூழ்நிலை பயன் படுத்தப்பட்டாலும், ஆரைல் ஹேலைடுகளைப் பீனால்களாக மாற்ற லாம் என்று முன்பே கூறப்பட்டு விட்டது. ஹேலைடுக்குப் பதிலாக ஏஜைடு (azide) போன்ற தொகுதிகளையும் விலகும் தொகுதி களாகப் பயன்படுத்தலாம்.

2. OR **அல்லது** OAr **தொகுதியால் இடப்பெயர்ச்சி** (Displacement by OR or OAr)

$$Ar\,Br \times \overset{\ominus}{OR} \longrightarrow Ar\,OR$$

இவ்வினை வினை (1) போன்றதே ; அதைப் போன்றே இங்கும் வினைத்திறனேற்றப்பட்ட தாங்கிகள் மட்டுமே பயனுடையவை. வினைத்திறனேற்றப்படாத (unactivated) தாங்கிகள் பயன்படுத்தப் பட்டால் பக்க வினைகளே முக்கியத்துவம் பெறும்.

ஆனால், ஆராக்சைடுகள் (aroxides) கருக்கவர் வினைப் பொரு ளாகப் பயன்படுத்தப்பட்டால், தாமிர உப்புகளை (copper salts) வினை ஊக்கி (Promotors) களாகப் பயன்படுத்தி, வினைத்திறன் ஏற்றப்படாத தாங்கி மூலக்கூறுகளையும் வினைபடச் செய்யலாம்.

$$ArBr + \overset{\ominus}{OAr} \xrightarrow[\text{Salts}]{\text{Cu}} Ar{-}O{-}Ar$$

இரு ஆரைல் ஈதர் (Dianyl ether)

இருஆரைல் ஈதர்களைத் (diaryl ethers) தயாரிக்கப் பயன்படும் இவ் வினைக்கு உல்மன் வினை (Ullmann Reaction) என்று பெயர். ஆனால், இது நாம் பின்னால் காணப்போகும் உல்மன் டையசோ- இணைப்பு வினைக்கு (Ullmann diazo coupling) வேறானது என்ப தைக் கவனிக்க வேண்டும்.

3. SH **அல்லது** SR **தொகுதியால் இடப்பெயர்ச்சி** (Displacement by SH or SR)

வினை (1), (2)-க்கு ஒத்திசைவாக, $SH^{\ominus}$, $SR^{\ominus}$ ஆகியவற்றைக் கருக்கவர் வினைப்பொருள்களாகப் பயன்படுத்தி முறையே ஆரைல் தயால்களையும் (aryl thiols), ஆரைல் ஈதர்களையும் (aryl ethers) தயாரிக்கலாம்.

$$Ar\text{-}Br + SH^{\ominus} \longrightarrow ArSH \text{ (Aryl thiols)}$$
$$Ar\,Br + SR^{\ominus} \longrightarrow ArSR \text{ (Aryl thiol ethers)}$$

பக்க வினைகள் சில நேரங்களில் முக்கியத்துவம் பெற்றாலும், வினைத் திறனேற்றப்பட்ட ஆரைல் ஹேலைடுகள் (activated aryl halide) பொதுவாக நல்ல பலன்களையளிக்கின்றன.

4. NH_2, NHR அல்லது NR_2 **தொகுதியால் இடப்பெயர்ச்சி** (Replacement by NH_2 NHR or NR_2).

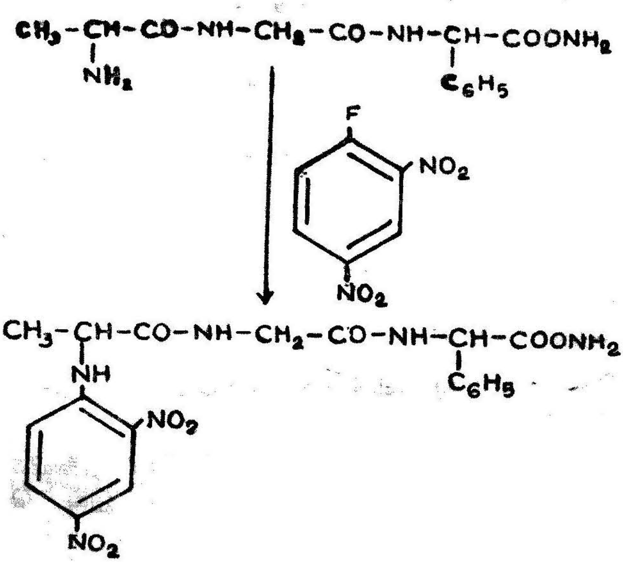
வினைத்திறனேற்றப்பட்ட ஆரைல் ஹேலைடுகள் அம்மோனியா ஓரிணைய மற்றும் ஈரிணைய அமீன்கள் இவற்றுடன் எளிதில் வினையாற்றி ஒத்திசைவான ஆரைல் அமீன்களைத் (aryl amines) தருகின்றன.

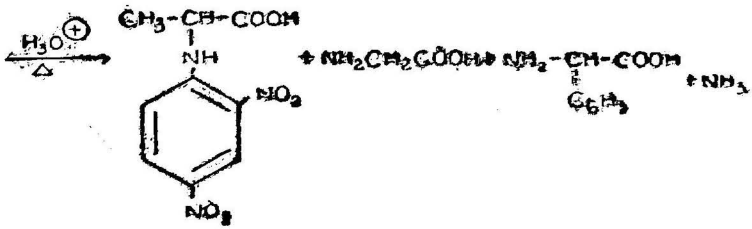
$$Ar\,Br + NH_3 \longrightarrow Ar\,NH_2$$
$$Ar\,Br + RNH_2 \longrightarrow ArNHR$$
$$Ar\,Br + R_2NH \longrightarrow ArNR_2$$

அம்மோனியாவைவிட, ஓரிணைய அமீன்களும் ஈரிணைய அமீன்களும் பொதுவாக நல்ல பலன்களைத் தரும்.

'சேங்கர்' வினைப்பொருள் (Sanger's Reagent) என்றழைக்கப்படும் 2, 4-இருநைட்ரோஃப்புளோரோ பென்சீனைக் (2, 4- Dinitro fluoro- benzene) கொண்டு பெப்டைடு சங்கிலிகளின் (peptide chains) அமினோ முனைகளைத் (aminoends) தடம் அறிய, புரத வேதியியலில் (protein chemistry), இவ் வினை பெரிதும் பயன்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு :





2, 4 - இரு நைட்ரோபீனைல் (2, 4 - dinitrophenyl) தொகுதியைக் கொண்ட அமீனோ அமிலத்தைத் தனித்தெடுத்துக் கண்டறிவதன் மூலம் பெப்டைடு சங்கிலியின் அமீனோ முனை என்னவாக இருந்தது என்பதை யறியலாம்.

5. உல்மன் இணைப்பு வினை (The Ullmann Coupling Reaction)

உலோகத்தாமிரத்தின் முன்னிலையில் ஆரைல் ஹேலைடுகள் இருஆரைல்களாக (biaryls) மாற்றப்படுவதற்கு **உல்மன் இணைப்பு வினை** (Ullmann coupling reaetion) என்று பெயர்.

$$2Ar\,I \xrightarrow{Cu} Ar\,Ar$$

இது ஒரு பரந்த வினை வகையாகும். பலவகையான சமச்சீருள்ள மற்றும் சமச்சீரற்ற இரு ஆரைல்களை இவ் வினைமூலம் தயாரிக்கலாம். புரோமைடுகளையும் குளோரைடுகளையும்விட அயோடோ (iodo) தொகுதியே சிறப்பான விலகும் தொகுதியாக இங்கு விளங்குகிறது. இவ் வினையின் இயங்குமுறை இன்னும் தெளிவாக அறிந்துகொள்ளப்படாமல் இருக்கிறது.

II. டையசோனியம் உப்புகள் தாங்கிகளாக (Diazonium Salts as Substrates)

ஹைடிராக்சில், ஹேலைடு போன்ற பல தொகுதிகளைக் கொண்டு டையசோனியம் தொகுதியை எளிதில் இடப்பெயர்ச்சி செய்யலாம். ஏற்கெனவே கண்டவாறு, இவை பொதுவாக S_N^1 வகை இயங்குமுறையைக் கொண்டனவாகும். தனி உறுப்புகள் இடைப்பட்ட சில வினைகளும் உண்டு. இவைபற்றி அடுத்த அத்தியாயத்தில் அறியலாம்.

1. OH தொகுதியால் இடப்பெயர்ச்சி (Displacement by OH)

$$Ar\,N_2^{\oplus} + H_2O \longrightarrow ArOH$$

பொதுவாக டையசோனியம் உப்புகள் 0-5°c வெப்பநிலையில் நீர்ச் சூழலில்தான் தயாரிக்கப்படுகின்றன. இருப்பினும் இவ் வெப்ப

நிலையில் மேற்கண்ட வினை மிக மெதுவாகவே செயல்படுவதால், அவற்றிற்குச் சாதாரணமாக ஒன்றும் நிகழ்வதில்லை. ஆனால், டையசோனியம் தொகுதியை OH தொகுதியால் பதிலீடு செய்ய விரும்பினால், முதலில் மிகையாகவுள்ள நைட்ரஸ் (Nitrous) அமிலத்தைச் சிதைத்துப் பிறகு வினைக்கரைசலைக் கொதிக்கவைக்க வேண்டும். சில டையசோனியம் உப்புகளுக்கு மேலும் தீவிர, எடுத்துக்காட்டாக நீர்த்த கந்தக அமிலத்துடன் கொதித்தல் போன்ற, வினைச் சூழ்நிலை தேவைப்படலாம்.

2. ஐயோடினால் இடப்பெயர்ச்சி (Displacement by Iodine)

$$Ar\,N_2^{\oplus} + I^{\ominus} \longrightarrow Ar{-}I$$

அரோமேட்டிக் வளையங்களுக்குள் ஐயோடினைப் புகுத்த இது ஒரு சிறந்த முறையாகும்; ஆனால், மற்ற ஹேலைடுகள் கருக்கவர் வினைப்பொருள்களாகப் பயன்படுத்தப்பட்டால் நல்ல பலன்கள் விளைவதில்லை.

3. ஃபுளோரினால் இடப்பெயர்ச்சி: சீய்மன் வினை (Displacement by Fluorine : The Schiemann Reaction):

ஃபுளோரினை அரோமேட்டிக் வளையங்களில் புகுத்த, டையசோனியம் ஃபுளுவோபோரேட்டுகளை (Diazonium fluo boretes) வெப்பப்படுத்துவது ஒரு சிறந்த முறையாகும்:

$$ArN_2^{\oplus}BF_4^{\ominus} \xrightarrow{\triangle} AfF + N_2 + BF_3$$

நைட்ரஸ் அமிலத்தையும் ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்தையும் கொண்டு வழக்கமாக டையசோ ஆக்கம் Diazotisation) செய்து கிடைக்கும் உப்பை, $NaBF_4$ அல்லது NH_4BF_4 வின் ஒரு குளிர்ந்த நீரியக் கரைசலுடன் சேர்த்தால் டையசோனியம் ஃபுளுவோபோரேட் உப்பு ஒரு வீழ்படிவாகக் கிடைக்கும். அடுத்து இதைத் தனித்தெடுத்து, உலர்த்தி உலர்ந்த உப்பைச் சூடேற்றி இவ் வினை செய்முறையில் நிகழ்த்தப்படுகின்றது. டையசோ ஆக்கமுறக் கூடிய எந்த அமீனும் சாதாரணமாக ஃபுளுவோபோரேட் உப்பைத் தரும்; பலனும் பொதுவாகச் சிறப்பாக இருக்கும்.

4. ஹைடிரஜனால் இடப்பெயர்ச்சி (Replacement by Hydrogen)

$$Ar\,N_2^{\oplus} + H_3PO_2 \rightarrow Ar\text{-}H$$

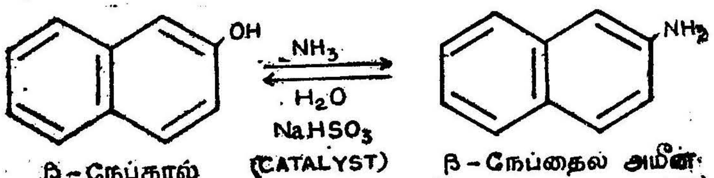
டையசோனியம் உப்பை ஹைபோபாஸ்பரஸ் அமிலத்துடன் (Hypophosphorus acid) சேர்த்து ஒடுக்குவித்தால் ஒத்திசைவான ஆரீன் (Arene) கிடைக்கிறது. அமீனோ தொகுதியைப் பென்சீன் வளையத்திலிருந்து எளிதில் நீக்க இது ஒரு சிறந்த வழிவகையாகும்.

III. மற்ற வினைகள்

1. புக்கரர் வினை (Bucherer Reaction)

இவ் வினையில் ஒரு ஹைட்ராக்சைல் தொகுதி ஓர் அமினோ தொகுதியால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு :

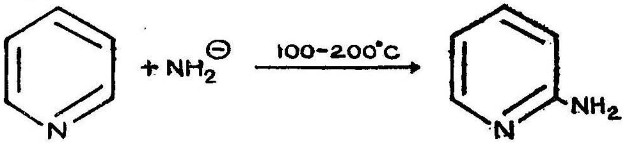


β - நேப்தால் (β - NAPHTHOL) β - நேப்தைல் அமீன் (β - NAPHTHYL AMINE)

இவ் வினை சோடியம் பைசல்பைட்டுவினால் (sodium bisulphite) வினைவேகம் மாற்றப்படுகிறது. இது ஒரு மீள்மாற்றத் தன்மை கொண்ட வினையாதலால் நீர், அம்மோனியா இவற்றின் செறிவைக் கட்டுப்படுத்தி வினையை வேண்டிய திசையில் சாதகமாக அமையுமாறு நிகழ்த்தலாம். முன்னோக்கு வினை, பின்னோக்கு வினை இரண்டுமே புக்கரர் வினை என்றுதான் வழங்கப்படுகின்றன.

2. சிச்சிபாபின் வினை (Chichibabin Reaction)

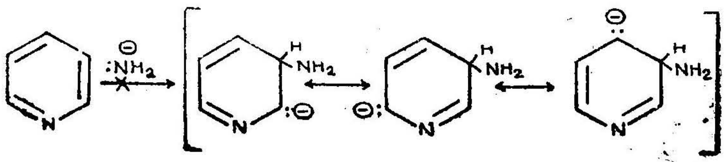
இவ் வினையில் பிரிடின் (pyridine) போன்ற மாற்றணுவளையச் சேர்மங்கள் (heterocyclic compounds) அமைடு அயனிகளால் அமீனேற்றம் (amination) செய்யப்படுகின்றன:



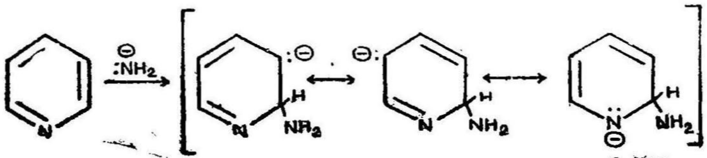
மாற்றணுவான (hetero atom) நைட்ரஜனுக்கு ஆர்தோ நிலையில் தான் அமீனேற்றம் நிகழ்கிறது. இரண்டு ஆர்தோ நிலைகளும் பதிலீடுகளால் அடைக்கப்பட்டிருந்தால்தான், பாரா நிலையில் தாக்குதல் நிகழும்.

இயங்குமுறை :

ஆர்தோ அல்லது பாரா தாக்குதல் :



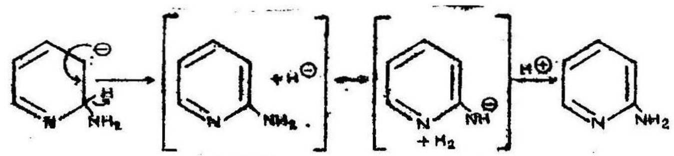
மெடா தாக்குதல் :



I

மேலுள்ளவாறு, பிரிடின் வளையத்தின் ஆர்தோ அல்லது பாரா நிலைகளில் அமைடு அயனி தாக்குவதால் உண்டாகும் மிகையான எதிர்மின் சுமையை உடனிசைவு விளைவு மூலம் பகிர்ந்து கொள்ளுவதற்கு ஏற்றவாறு நைட்ரஜன் அணு அமைந்திருப்பதால் (அமைப்பு I), இத் தாக்குதல் வெற்றிகரமாகச் செயல்படுகிறது. ஆனால், மெடா நிலையில் தாக்குதல் நிகழ்ந்தால் இவ்வித வாய்ப்பில்லை. எனவே, மெடா பதிலீடு நிகழ்வதில்லை என்பது புலனாகும்.

வினை கீழ்க்காணுமாறு முற்றுப் பெறுகிறது :



10. தனி உறுப்பு வினைகள்
(Free Radical Reactions)

இதுவரை நாம் பயின்ற வினைகள் யாவும் மின் முனைவுத்தன்மை யுள்ள வினைகளாகும். இவ் வத்தியாயத்தில் மின் முனைவுத்தன்மை யற்ற அல்லது தனி உறுப்புகள் இடைப்படும் வினைகளைப்பற்றி ஆய் வோம். தனி உறுப்புகள் (free radicals) ஒன்று அல்லது மேற்பட்ட ஒற்றை எலெக்ட்ரான்களை உடைய (odd or unpaird electrones), கணத்தில் மாறுகிற வினை இடைநிலைப்பொருள்கள் (transient intermediates) என்றும், வேதிச் சகபிணைப்புகளைச் சமச்சீர் முறையில் (homolytic) பிளப்பதால் பெறப்படுவனவென்றும், மற்றும் இவை மின் நடுநிலையுள்ளவை என்றும் முதல் அத்தியாயத்தில் கண்டோம்.

பெரும்பாலான வேதிச் சகபிணைப்புகளைச் சமச்சீர் முறையில் முறிப்பதற்குக் கணிசமான அளவு ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது. இவ் வாற்றலை வெப்ப அல்லது ஒளி வடிவில் வழங்கலாம். பொது வாக, வெப்ப வினைகளின்போது (Thermal reactions) கார்பன்-கார்பன், கார்பன்-ஹைடிரஜன் பிணைப்புகள் 400-500°C வெப்ப நிலைக்குக் குறைந்த சூழ்நிலையில் முறிவதில்லை. எனவே, உயர் வெப்ப நிலைகளில் நிகழ்த்தப்படும் வினைகளிலும் அல்லது குறைந்த வெப்ப நிலைகளில் தனி உறுப்பு வினைவேகமாற்றி (free radical catalyst) அல்லது தொடக்கி (iniator) ஒன்றன் முன்னிலையில் நிகழ்த் தப்படும் வினைகளிலுமே தனி உறுப்புகள் இடைப்பட வாய்ப் புண்டு. இயல்பான வெப்ப நிலைகளிலேயே நிகழும் பல தனி உறுப்பு வினைகள் இருந்தபோதிலும், பெரும்பாலான தனி உறுப்பு வினைகள் மேற்கண்ட வினைச் சூழ்நிலைகளிலேயே நிகழ்கின்றன,

கார்போனியம் அயனிகளைப் போன்றே தனி உறுப்புகளிலும் இரண்டு வகைகள் உள்ளன : (அ) நிலைப்புள்ள அல்லது நீள்வாழ்வுத் தனிஉறுப்புகள் (stable or long-lived free radicals) (ஆ) நிலைப்பற்ற அல்லது குறுகிய வாழ்வுத் தனிஉறுப்புகள் (unstable or short lived free radicals). முந்தியவகைத் தனி உறுப்புகள் உடனிசைவு வினை வால் நிலைப்புத்தன்மை பெறுவனவாகும்: பிந்திபவகைகள் கணத்தில் மாறுகிற வீரியம் மிக்க வினை இடைநிலைப்பொருள்க ளாகும்.

(அ) நிலைப்புள்ள நீள்வாழ்வுத் தனிஉறுப்புகள்

இந்நூற்றாண்டின் தொடக்கத்தில், மோசஸ் கோம்பெர்க் (Moses Gomberg) என்ற அமெரிக்க வேதியியல் வல்லுநர், அறுபீனைல் ஈதேனை (hexa phenyl ethane), முப்பீனைல் மீதைல் குளோரைடை (triphenyl methyl chloride) நாகத்துகள்கள் (zinc dust) முன்னிலையில் வினைப்படுத்தி, வுர்ட்ஸ் வினை [1](Wurtz reaction) மூலம்,

$$2\,(C_6H_5)_3\,C{-}Cl + Zn \longrightarrow (C_6H_5)_3\,C{-}C\,(C_6H_5)_3 + ZnCl_2$$

அறுபீனைல் ஈதேன்

தயாரிக்க முயன்றார். வினைக்கலவையிலிருந்து உருகுநிலை (melting point) 185°C கொண்டதொரு வெள்ளைப்படிகத்தைப் பிரித்தெடுத்து, அவர் எதிர்பார்த்த அறுபீனைல் ஈதேன்தான் அப்பொருள் என நம்பினார். அதன் கட்டமைப்பினை உறுதிப்படுத்த வேண்டி, கார்பன் ஹைடிரஜன் ஆகிய தனிமங்களுக்கான அளவறி பகுப்பாய்வை (elemental analysis) அவர் நடத்தியதில், கார்பனும் ஹைடிரஜனும் (முறையே 88%, 6%) மொத்தமாக 94 விழுக்காடு அளவிற்குமட்டுமே இருப்பதைக் கண்டார்; பன்முறை ஆய்ந்தும் இதே மதிப்பீட்டைத்தான் கோம்பெர்க் திரும்பத்திரும்பப் பெற்றார். எனவே தாம் தனித்தெடுத்த சேர்மம் ஒரு ஹைடிரோகார்பன் (hydrocarbon) அல்ல என்றும், 6 சதவீத அளவிற்கு மற்றொரு தனிமத்தை, அநேகமாக ஆக்சிஜனை, கொண்ட சேர்மம் என்றும் அவர் பகுத்தறிந்தார். மேலும், இவ்வாக்சிஜன் வளிமண்டலக் காற்றிலிருந்துதான் வந்திருக்கவேண்டுமென்றும் ஊகித்து வினையைக் கரிஅமிலவாயுச் (CO_2) சூழ்நிலையில் மீண்டும் நிகழ்த்தி விளைவுப்பொருளைப் பிரித்தெடுத்தார். முதலில் கிடைத்த 185°C உருகுநிலை கொண்ட விளைவுப்பொருளிலிருந்த இப் பொருள் முற்றிலும் வேறுபட்டதாக, உருகுநிலை 147° உடையதாயும் அறுபீனைல் ஈதேனின் சரியான C, H பகுப்பாய்வு மதிப்பீடுகளைக் கொண்டதாயும் இருந்தது. எனவே, இச் சேர்மமே அறுபீனைல் ஈதேன் என்றும் உருகுநிலை 185°C யுள்ள சேர்மமே அறுபீனைல் ஈதேன் வளிமண்டல—ஆக்சிஜனுடன் மேற்கொண்டு வினைபுரிந்ததால் பெறப்பட்ட ஒரு விளைவுப்பொருள் என்றும் கோம்பெர்க் உணர்ந்தார்.

147°C உருகுநிலையுள்ள இப் புதிய சேர்மம் பென்சீனில் கரைக்கப்பட்டால் ஒரு மஞ்சள்நிறக் கரைசலைக் கொடுத்தது. இக் கரைசல் உள்ள குடுவையில் சிறிது காற்றை அனுமதித்தால் மஞ்சள் நிறம் மறைந்து, பிறகு சில நிமிடங்களுக்குள்ளாகவே மீண்டும்

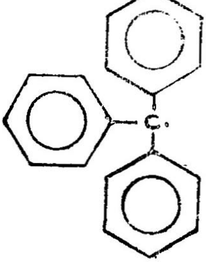
[1] அத்தியாயம் 4-ல் விவரிக்கப்பட்டதை நினைவு கூறுக, பொதுவாக இவ் வினையிலபோது பயன்படுத்தப்படும் வினைப் பொருளான சோடியம் திருப்தி பாகச் செயல்படாமையால் கோம்பெர்க்நாகத் துகள்களைப் பயன்படுத்தினார்.

தோன்ற ஆரம்பித்தது. மேலும், சிறிது காற்றை (ஆக்சிஜனை) அனுமதித்தால் மஞ்சள் நிறம் மறைந்து சிறிதுநேரம் கழித்து மீண்டும் தோன்றியது. பலமுறை இவ்வாறு நிகழ்ந்து, முடிவில் (போதுமான அளவு ஆக்சிஜன் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டவுடன்) மஞ்சள் நிறம் நிலையாக மறைந்தது; இக் கரைசலிலிருந்து, தொடக்கத்தில் பிரித்தெடுக்கப்பட்ட உருகுநிலை 185°C உள்ள சேர்மத்தைக் கோம்பெர்க் தனித்தெடுத்தார்.

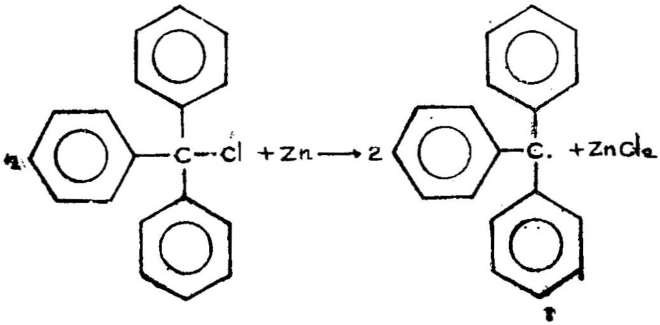
185°C உருகுநிலையுள்ள இச் சேர்மம் முப்பீனைல் மீதைல் பெர் ஆக்சைடு (triphenyl methyl peroxide),

$$(C_6H_5)_3 - O - O - C\ (C_6H_5)_3$$

என்று கோம்பெர்க் இறுதியில் அறிந்தார். அவரின் அறுபீனைல் ஈதேன் ஆக்ஸிஜனோடு வினைபடுவதுபோலவே, அயோடின், நைட்ரிக் ஆக்சைடு போன்ற பல வினைப்பொருள்களுடனும் எளிதில் வினைபட்டது. இதை விளக்க முற்படுகையில் கோம்பெர்க் தாம் முதன் முதலாக ஒரு நிலைப்புள்ள தனிஉறுப்பை, அதாவது முப்பீனைல் தனி உறுப்பை, (triphenyl methyl radical), I, பெற்றிருப்பதையுணர்ந்து உலகிற்கு அறிவித்தார்.

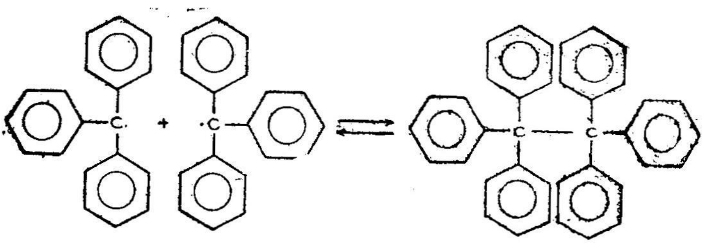

I

கோம்பெர்க்கின் சோதனைகளைப் பின் வருமாறு விளக்கலாம். முதலில் முப்பீனைல் மீதைல் குளோரைடிலிருந்து உலோக நாகத்தால் ஒரு குளோரின் அணு பிரித்தெடுக்கப்படுவதால் முப்பீனைல் மீதைல் தனி உறுப்பு (I) விளைகிறது.



I

பிறகு இரண்டு முப்பீனைல் மீதைல் தனிஉறுப்புகள் இணைந்து அறுபீனைல் ஈதேனைத் (II) தருகின்றன.



அறுபீனைல் ஈதேனின் கார்பன்-கார்பன் பிணைப்பு வன்மை மிகக் குன்றியதொரு பிணைப்பாகையால்[1] ஆய்வுக்கூட வெப்பநிலையிலே கூட எளிதில் முரிந்து முப்பீனைல் மீதைல் தனி உறுப்பை மீண்டும் தரும். இதன் விளைவாக, ஹைடிரோகார்பனுக்கும் (II) தனி உறுப்புக்கும் (I) இடையே ஒரு சமநிலை ஏற்படும். இச் சமநிலை ஹைடிரோ கார்பனின் சார்பாகவே அமைந்திருப்பினும், அறுபீனைல் ஈதேனின் எந்த ஒரு கரைசலும் முப்பீனைல் மீதைல் தனிஉறுப்பைக் குறிப்பிடத்தக்க அளவில் உடைத்தாயிருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு 1M கரைசலில் 2% அளவும், ஒரு 0·01 M கரைசலில் 10% அளவும், மேலும் செறிவு குன்றிய கரைசல்களில் 100% அளவு வரைகூட இருக்கும் எனவும் கண்டறியப் பட்டிருக்கிறது.

முப்பீனைல் மீதைல் தனிஉறுப்பு (I) மஞ்சள் நிறமுள்ளது. ஆனால், அறுபீனைல் ஈதேன் (II), மற்றும் அதன் பெர்ஆக்சைடு இரண்டுமே நிறமற்றவை. அறுபீனைல் ஈதேனின் கரைசல்கள் மஞ்சள் நிறமாய் இருப்பதற்குக் காரணம், அது முப்பீனைல் மீதைல் தனி உறுப்பாகத் தானாகவே பிரிகை அடைந்து அதனுடன் சமநிலை கொண்டிருப்பதாலாகும். கரைசலில் ஆக்சிஜனை அனுமதிப்பதால் அதிலுள்ள முப்பீனைல் மீதைல் தனியுறுப்பு, ஆக்சிஜனுடன்[2] துரிதமாக வினைபுரிந்து பெர்ஆக்சைடைத் தரவல்லது; எனவே, மஞ்சள் நிறம் மறைகிறது.

$$2\,Ph_3\,C_0 \rightleftharpoons Ph_3\,C-C\,Ph_3$$
(மஞ்சள்) (நிறமற்றது)

$$2\,Ph_3\,C_0 + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\cdot \longrightarrow Ph_3-C-O-O-C\,Ph_3$$
(மஞ்சள்) (நிறமற்றது)

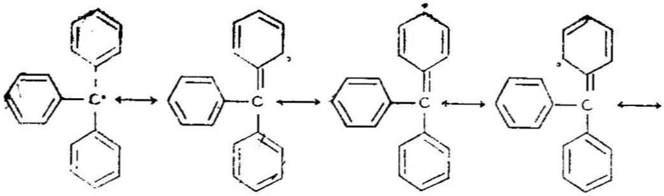
சமநிலை மீட்டப்பட்டு, மீண்டும் மஞ்சள் நிற முப்பீனைல் மீதைல் தனி உறுப்புக்கிடைக்கும். இதுவும் ஆக்சிஜனுடன் வினைபட்டால்

1 காரணம் பின்னால் விளக்கப்படுகிறது.

2 ஆக்சிஜன் ஒற்றை எலெக்ட்ரான்கள் இரண்டைக் கொண்டதோர் இருபடித்தனி உறுப்பாகச் (diradical) $:\underset{\cdot}{\dot{O}}:\ :\underset{\cdot}{\dot{O}}:$ செயல்படக்கூடியது.

மஞ்சள் நிறம் மறையும். இவ்வாறு, அறுபீனைல் ஈதேன்-மூப்பீனைல் மீதைல் கலவை முழுதும் பெரிஆக்சைடாக மாறும்வரை மஞ்சள் நிறம் தோன்றுவதும் மறைவதுமாக இருக்கும்.

அறுபீனைல் ஈதேனின் இவ்விதத் தனிச் சிறப்பானப் பிரிகைக்குக் காரணங்கள் இரண்டாகும் : (அ) உடனிசைவு நிலைப்பாக்கம்; (ஆ) கொள்ளிடத்தடை. முப்பீனைல் மீதைல் தனிஉறுப்பின் கட்டமைப்பை உற்று நோக்கின், கீழே காட்டுமாறு இது பல அமைப்புகளைக் கொண்டதோர் உடனிசைவுக் கலப்பாகும்



முதலியன

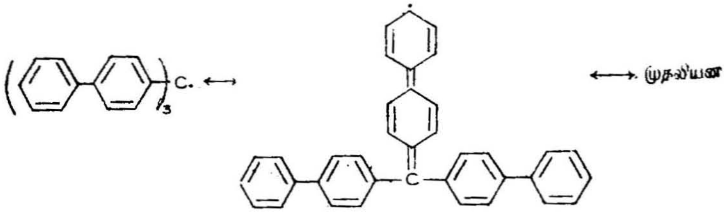
இத்தகைய உடனிசைவு நிலைப்பாக்கம் அறுபீனைல் ஈதேனுக்கு இராதாகையால், முப்பீனைல் மீதைல் தனி உறுப்பாகத் தானாகவே பிரிகை அடைய இவ்விளைவு வாய்ப்பளிக்கிறது.

அடுத்து அறுபீனைல் ஈதேனின் கட்டமைப்பை உற்றுநோக்கின் ஆறு பருமனான பென்சீன் வளையங்களும் அடுத்தடுத்த கார்பன்களில் பதிலீடு செய்யப்பட்டிருப்பதன் விளைவாக, இக் கார்பன்களிடத்தே கொள்ளிட நெருக்கடி கடுமையாக இருக்கும் என்பதைக் காணலாம். இதனால் இவ் விரு கார்பன்களுக்கிடையேயுள்ள பிணைப்பு, இவ்வித நெருக்கடியேதுமற்ற ஈதேனிலுள்ள பிணைப்பை விட வலுமிகக் குன்றியதாக இருக்கும். பிணைப்பாற்றல்[1] (bond energy) புள்ளிவிவரங்கள் இதை மெய்ப்பிக்கின்றன. ஈதேன் போன்ற சேர்மத்தில் C — C பிணைப்பை முறிக்கத் தேவைப்படும் ஆற்றல் 84 கி. கலோரிகளாகும். ஆனால், அறுபீனைல் ஈதேனில் உள்ள C–C பிணைப்பைப் பிளக்கத் தேவைப்படும் ஆற்றல் 11 கி. கலோரிகள் மட்டுமே. மேலும், கொள்ளிட நெருக்கடியின் விளைவாக அறுபீனைல் ஈதேனின் C–C பிணைப்பு நீட்டப்பட்டு (stretched) உள்ளது என்பதை அதன் பிணைப்பு நீளம் (bond length) 1.58A° என்பதிலிருந்து அறியலாம். சாதாரணமாக, C-C பிணைப்பின் நீளம் 1.54A° தான். அறுபீனைல் ஈதேன், முப்பீனைல் மீதைல் தனி உறுப்பாகப் பிரிகை அடைவதால் இக் கொள்ளிட நெருக்கடி கணிசமாகக் குறையுமாதலால் இவ் விளைவும் உடனிசைவு விளைவு

[1] அத்தியாயம் 2-ல் விவரிக்கப்பட்டதை நினைவு கூர்க.

போன்றே அறுபீனைல் ஈதேன் முப்பீனைல் மீதைல் தனி உறுப்பாகத் தானகவே பிரிகையடைய வகை செய்கிறது.

முப்பீனைல் மீதைல் போன்றதும், அதைவிடவும் நிலைப்புத் தன்மை மிக்கதும் நீள்வாழ்வு உடையதுமான தனி உறுப்புகள் பல உள. சான்ருக, கீழ்க்காணும் தனி உறுப்பு நிலைப்புத்தன்மை மிகுந்ததொன்ருகும்.



ஏனெனில், இது மேலே காட்டியது போன்ற 19 (3×6+1) கட்டமைப்புகளைக் கொண்ட ஓர் உடனிசைவுக் கலப்பாகும். ஆகவே, உடனிசைவுச் செயலால் இதுபெறும் நிலைப்பாற்றல் முப்பீனைல் மீதேன் தனி உறுப்பின் நிலைப்பாற்றலை விடப் பல மடங்காக இருக்கும்.

கார்போனியம் அயனி, கார்பேன் அயனி போன்ற மற்ற வினை இடைநிலைப் பொருள்களோடு ஒப்பு நோக்கின், தனி உறுப்புகளின் தனிச்சிறப்பான இயல்பு அவற்றின் பாரா காந்தத் (paramagnetic) தன்மையாகும். தனி உறுப்புகளிலுள்ள ஒற்றை எலெக்ட்ரானின் சுழற்சியை (spin) எதிரீடு செய்யக்கூடிய இரண்டாவது இணை எலெக்ட்ரான் ஆர்பிட்டலில் (orbital) இல்லாததால் தனி உறுப்புகளுக்கு ஒரு நிகர காந்தத்திருப்பு திறன் (net magnetic moment) கிடைக்கிறது. தனி உறுப்புகளைத் தடம் கண்டறிய அவற்றின் இத் தனிச்சிறப்பான இயல்பு பயன்படுகிறது. [1]ESR அல்லது EPR [2] என்றழைக்கப்படும் நிறநிரல் அளவைகள் (spectral measurements) தனி உறுப்புகளைத் தடம் கண்டறியப் பயன்படுவதுடன் இவ் வகை மூலக்கூறுகளின் கட்டமைப்பைப் பற்றிய விவரங்களையும் அளிக்கின்றன. நிலைப்புள்ள தனி உறுப்புகள் மட்டுமன்றிக் கணக்கில் மாறும் நிலைப்பற்ற வினை இடைநிலைப் பொருள்களாக இடைப்படும் தனி உறுப்புகளையும் (மிகக்குறைந்த அடர்வு நிலையிலும்கூட) EPR சாதனத்தின் மூலம் அறியலாம்.

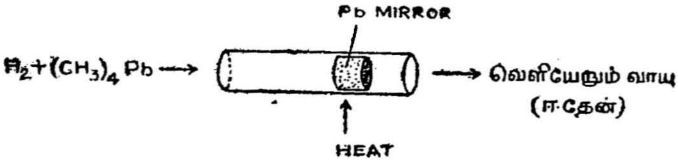
1 எலெக்ட்ரான் சுழற்சி உடனிசைவு (Electron Spin Resonance)

2 எலெக்ட்ரான் பாரா காந்த உடனிசைவு (Electron Para magnetic Resonance)

நிலையற்ற குறுகிய வாழ்வுடைய தனி உறுப்புகள்

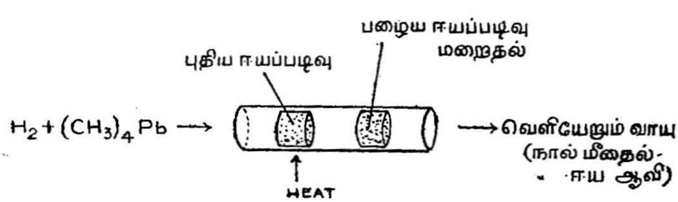
பேனத்தின் சோதனை (Paneth experiment) :

குறுகிய வாழ்வுடைய ஆல்கைல் தனி உறுப்புகளைப்பற்றிய தெளிவான சான்றுகள் முதன் முதலில் 1929-ல் பேனத் (Paneth) என்ற ஜெர்மானிய வேதியியல் வல்லுநரால் அறியப்பட்டது. படிகக் கல்லாலான (quartz), வெற்றிடமாக்கப்பட்ட (evacuated) ஒரு குழாயின் வழியாக நால்மீதைல் ஈய (tetramethyl lead) ஆவியை ஹைட்ரஜன் வாயுவுடன் செலுத்தி, படம் 10·1-ல் காட்டியபடி குழாயின் ஓரிடத்தில் நன்றாக வெப்பப்படுத்தினால் அவ்விடத்தில் ஓர் ஈயப்படிவு (lead mirror) உண்டாவதுடன், வெளியேறும் வாயுவைச் (exit gas) சோதித்ததில் ஈதேன் (ethane) முக்கிய விளைவுப்பொருளாகக் காணப்பட்டது.



படம் 10·1

அடுத்து, குழாயை முன்பு கிடைத்த ஈயப்படிவிற்குச் சற்று முன்னால் (upstream), நால்மீதைல் ஈய ஆவியை மேலும் செலுத்தியபடி, நன்றாகச் சூடுபடுத்தினால் புதிதாகச்சூடாக்கப்பட்ட இடத்தில் (படம் 10.2) ஓர் ஈயப்படிவு கிடைத்தது; ஆனால், பழைய ஈயப்படிவு மறைந்து விட்டது. அன்றியும், வெளியேறும் ஆவியைச் சோதித்ததில் முக்கியமாக நால்மீதைல் ஈய ஆவிதான் இம் முறை காணப்பட்டது.



படம் 10·2

விளக்கம் :- ஈயப்படிவை, மேற்கண்ட சோதனையில் $H_2 + Pb(CH_3)_4$-ன் வெப்பச்சிதைவால் விளையக்கூடிய H_2, CH_4, CH_3-CH_3, $CH2 = CH_2$ போன்ற பொருள்கள் பாதிப்பதில்லை என்பதை பேனத் கண்டார். எனவே, வெப்பச்சிதைவால் நால் மீதைல் ஈயம், உலோக ஈயமாகவும், மீதைல் தனி உறுப்புகளாகவும் பிரிகை

அடைந்திருக்க வேண்டும் எனப் பகுத்தறிந்தார். கீழ்க்காணுமாறு, இரண்டு மீதைல் தனிஉறுப்புகள் சேர்ந்து ஈதேனையும் அல்லது மீதைல் தனிஉறுப்பு, முன்னால் உண்டான ஈயப்படிவுடன் வினையாற்றி மீண்டும் நால்மீதைல் ஈயத்தையும் கொடுக்கும் :

$$Pb(CH_3)_4 \xrightarrow{600\text{-}800^\circ C} Pb + CH_3^\circ \quad \text{(ஈயப்படிவு உண்டாக்கம்)}$$

$$2CH_3^\circ \longrightarrow CH_3{-}CH_3 \quad \text{(ஈதேன் உண்டாக்கம்)}$$

$$4CH_3^\circ + Pb \longrightarrow Pb(CH_3)_4 \quad \text{(ஈயப்படிவு நீக்கம்)}$$

மீதைல் தனி உறுப்புகளின் அரை வாழ்வுக்காலம் (half life period) கிட்டத்தட்ட 0.006 நொடிகள் என்று பேனத் மேலும் ஆய்வுகள் பல நடத்திக் கண்டறிந்தார்.

கரிமச் சேர்மங்களின் வெப்பச் சிதைவால் விளையும் தனி உறுப்புகளைக் கண்டறிய மேற்கண்டது போன்ற உலோகப் படிவு மறைவு சோதனைகள் இன்றும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

வாயு நிலையில் தனி உறுப்புகளைத் தயாரிக்க வெப்பச் சிதைவு ஒரு பொதுவான முறையாகும். வன்மை குன்றிய O-O பிணைப்புடைய பெர்ஆக்சைடுகள் (peroxides), மற்றும் அலிபேஃடிக் அசோ சேர்மங்கள் (aliphatic azo compounds) போன்ற பொருள்கள் ஒப்பு நோக்காக மிகக்குறைந்த வெப்ப நிலைகளிலேயே கூடத் தனி உறுப்புகளைக் கொடுக்கக்கூடியவையாகையால், இவை பல தனி உறுப்பு வினைகளுக்கு முன் ஆதாரப்பொருள்களாக (sources) உதவுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

$$(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3 \xrightarrow{100-130^\circ C} = (CH_3)_3CO^\cdot$$

இரு t-புயூடைல் பெர்ஆக்சைடு (Di-t-butyl peroxide) → t-புயூடாக்சி தனிஉறுப்பு (t-Butoxy radical)

$$C_6H_5\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}O\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}C_6H_5 \xrightarrow{60-100^\circ C} = C_6H_5COO^\circ$$

இருபென்சாயில் பெர்ஆக்சைடு (Debenzoil peroxide) → பென்சாயிலாக்சி தனி உறுப்பு (Benzoyloxy radical)

$$(CH_3)_2\text{-}\overset{\overset{\displaystyle CN}{|}}{C}\text{-}N{=}N\text{-}\overset{\overset{\displaystyle CN}{|}}{C}(CN_3)_2 \xrightarrow{60-100^\circ C} = (CH_2)_2{}^\circ CCN + N_2$$

சுருக்கமாக AIBN என வழங்கப்படும் அசோ ஐசோ-புயூட்ரோ நைட்ரைல் (Azoisobutynitrile) → சயனோ ஐசோபுரோபைல் தனிஉறுப்பு (Cyano isopropyl radical)

தனி உறுப்புகளைத் தயாரிக்கப் பயன்படும் மற்றொரு பொதுப்படையான முறை ஒளிச்சிதைவாகும் (photolysis). குறிப்பாக, சிதைக்கப்

படவேண்டிய சேர்மத்தின் ஓர் உட்கவர் நிறநிரல் பட்டைக்கு (absorption band) ஒத்திசைவான அலைநீளமுள்ள (wavelength) ஒளிப் பகுதியைப் பயன்படுத்திச் சிறந்த பலன்களைப் பெறலாம். இவ் வகையில் புற ஊதாக்கதிர் பகுதி (ultraviolet region) பெரிதும் பயன்படுகிறது. இம் முறையின் மூலம் தனி உறுப்புகளை வாயு நிலையில், மட்டுமன்றிக் கரைசல்களிலும் உண்டாக்கலாம்.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{சூரியஒளி}} 2Cl$$

$$CH_3\,COCH_3 \xrightarrow[\text{Vapor phace}]{\lambda \sim 300m\mu} CH_3CO^\circ + CH_3^\bullet$$

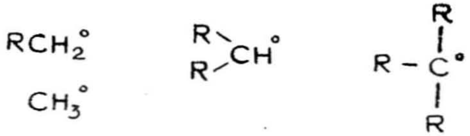
அசெடைல் தனிஉறுப்பு [acetyl radical]   மீதைல் தனிஉறுப்பு

மேற்கண்ட இரண்டு முறைகளைத் தவிர, கீழே காட்டுமாறு $Fe^{2\oplus}$ போன்ற கனிம அயனிகளைக்கொண்டு, ஆக்சிஜனேற்றம்—ஒடுக்கம் வினைகள் வாயிலாகவும் தனி உறுப்புகளைப் பெறலாம்:

$$\underset{\text{Ferrous ion}}{H_2O_2 + Fe^{++}} \xrightarrow{110^\circ} \underset{\text{Ferric ion}}{Fe(OH)^{++}} + {}^\circ OH$$

ஓரிணைய, ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய ஆல்கைல் தனி உறுப்புகள் (Primary, secondary and tertiary alkyl free radicals) **:**

கார்போனியம் அயனிகளைப் போலவே ஆல்கைல் தனி உறுப்புகளையும் ஓரிணைய, ஈரிணைய, மூவிணையத் தனி உறுப்புகளாக வகைப் படுத்தலாம்.



1° $2^\bullet$ 3°

இவற்றின் ஒப்புமான நிலைப்புத்தன்மை மற்றும் வினைகளின்போது எவ்வளவு எளிதில் இவை உருவாகின்றன ஆகியவை கீழ்க்காணும் வரிசைமுறையிலுள்ளது :

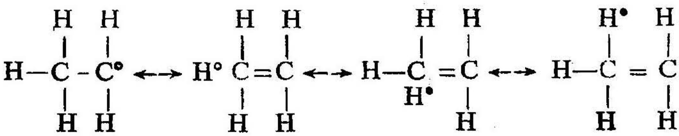
$$3^\bullet > 2^\bullet > 1^\circ$$

எனவே, மற்ற அம்சங்கள் சமமாயின், மூவிணையத் தனிஉறுப்புகள் ஈரிணையத் தனி உறுப்புகளைவிடவும் ஓரிணையத் தனிஉறுப்புகளை

விடவும் எளிதாகவும் தடையின்றியும் வினைகளின் இடைநிலைப் பொருள்களாக உருவாகும். அதேபோன்று ஈரிணையத் தனி உறுப்புகள் ஓரிணையத் தனிஉறுப்புகளைவிட எளிதாக உருவாகும்.

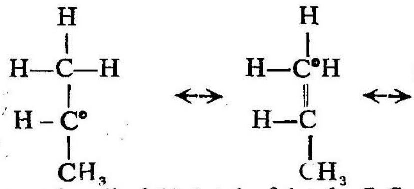
ஆல்கைல் தனி உறுப்பு வகைகளின் ஒப்புமான நிலைப்புத் தன்மையைப் பிணைப்பில்லா உடனிசைவு அல்லது குறைப்பிணைப்பு வினைவு வாயிலாக விளக்கலாம். கீழே காட்டியவாறு ஈதைல் தனி உறுப்புப் போன்றதோர் ஓரிணையத் தனி உறுப்புக்கு நான்கு உடனிசைவுக் கட்டமைப்புகளையும், ஐசோபுரோபைல் தனி உறுப்புப்போன்றதோர் ஈரிணையத் தனி உறுப்புக்கு ஏழு உடனிசைவுக் கட்டமைப்புகளையும், t-புயூடைல் போன்றதொரு மூவிணையத் தனிஉறுப்புக்குப் பத்து உடனிசைவுக் கட்டமைப்புகளையும் வரையலாம்;

(i)



1° Ethyl radical (4 canonical forms in the hybrid)

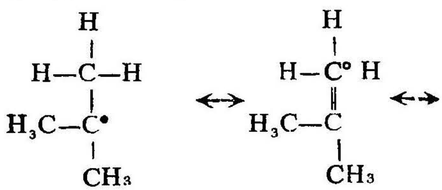
(ii)



இதுபோன்ற 5 மற்றக் கட்டமைப்புகள்

2° Isopropyl radical (A total of 1 + 6 = 7 Canonical Structures)

(iii)



இதுபோன்ற 8 மற்றக் கட்டமைப்புகள்

3° t-Butyl radical (A total of 1 + 9 = 10 Canonical Structures)

ஒப்புநோக்காக 3°, 2°, 1° தனி உறுப்புகள் எவ்வளவு எளிதில் உருவாகும் என்பதை அட்டவணை 10-ல் தரப்பட்டுள்ள பிணைப்பாற்றல் புள்ளி விவரங்கள் தெளிவாக விளக்குகின்றன.

அட்டவணை 10-1

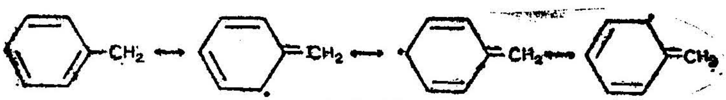
பிணைப்பு	பிணைப்பாற்றல் (கி.கலோரி/மோல்)	உருவாகும் தனி உறுப்பு வகை
CH_3—H	101	1°
CH_2CH_2—H	98	1°
$(CH_3)_2CH$—H	89	2°
$(CH_3)_3C$—H	85	3°

கார்போனியம் அயனிகளிலுள்ளதைப் போன்றே, உடனிசைவு வினைவால் திண்மை பெறக்கூடிய அல்லைல் (allyl), மற்றும் பென்சைல் (benzyl) தனிஉறுப்புகள்,

அல்லைல் தனி உறுப்பு

$$\dot{C}H_2—CH=CH_2 \longleftrightarrow CH_2=CH—\dot{C}H_2$$

பென்சைல் தனி உறுப்பு

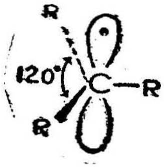


ஆல்கைல் தனி உறுப்புகளைவிடத் திண்மை மிகுந்ததாகும். இதையும் கருத்தில் கொண்டால் குறுகிய வாழ்வுடைய தனி உறுப்புகளின் திண்மை வரிசைமுறையைக் கீழுள்ளவாறு எழுதலாம்:

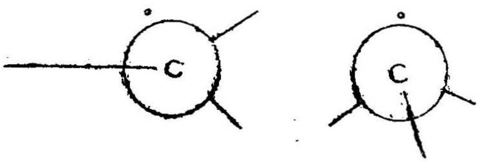
அல்லைல்
பென்சைல் > 3° > 2° > 1°

தனி உறுப்புகளின் உருவமைப்பு (The configuration of Free radicals)

பலவகை ஆய்வுகளின் வாயிலாக, தனி உறுப்புகளில் ஒற்றை எலெக்ட்ரானை ஏந்தியுள்ள கார்பனோடு பிணைபட்டுள்ள மூன்று தொகுதிகளும், Sp^2 இனக் கலப்புடையதாக, பின்னே சித்திரித்துள்ளவாறு, முக்கோண வடிவில் அமைந்திருப்பது (trigonally oriented) தெரியவருகிறது.

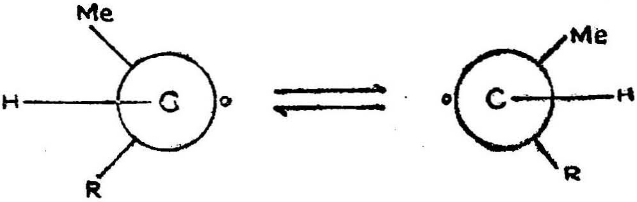


இச் சமதள அமைப்பு, தனி உறுப்புகள் உடனிசைவு வாயிலாகவும், குறைப்பிணைப்பு அல்லது பிணைப்பில்லா உடனிசைவு வாயிலாகவும் திண்மை பெறுவதற்கு ஏற்றவாறு உள்ளது. இவ்விதம் 'கான்ஜுகேஷன்' (conjugation) வினைவால் நிலைப்பாக்கப் படாத தனிஉறுப்புகள் சமதள (I) உருவமைப்பைக் கொண்டனவா அல்லது கூம்பு வடிவ, (pyramidal) உருவமைப்பைக் (II) கொண்டனவா என்று திட்டவட்டமாகக் கூற இயலாது.

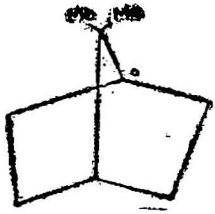


I II

கூம்பு வடிவ உருவமைப்பைக் கொண்ட தனி உறுப்புகள் கீழே காட்டியவாறு கணத்தில் பலமுறை, வெகு விரைவில் தலைகீழ் மாற்றமடையும் (invert) தன்மை கொண்டனவாகையால்,



சேணிலை வேதியியல் ஆய்வுகளின்மூலம் கிடைக்கும் சான்றுகள் (stereochemical evidence) தனி உறுப்புகளின் சமதள உருவமைப்புக்கும் கூம்பு வடிவ உருவமைப்புக்குமுள்ள வேறுபாட்டை ஐயமற விளக்க முடியாது. ஆனால், அபோகேம்பைல் (apocamphyl) தனி உறுப்பில் உள்ளது போன்று ஒற்றை எலெக்ட்ரானை ஏற்றிருக்கும் கார்பன் ஒரு பல்வளையச் சந்திப்பில் (ring junction or bridge head) உள்ள கார்பனாக இருந்தால் இவ்வகைத் தனி உறுப்புகளின் உருவமைப்பு, கூம்பு வடிவ அமைப்பாகத்தான் இருக்க முடியும் என்பது புலனாகும்.



அபோகேம்பைல் (apocamphyl) தனி உறுப்பு

இயங்கு முறை

பெரும்பாலான தனி உறுப்பு வினைகள் சங்கிலித்தொடர் (chain) வினைகளாகும். பல வளையங்கள் தொடர்ச்சியாக இணைவதால் உண்டாகும் சங்கிலியைப்போன்று பலதனிப்பட்ட வினைகள் தொடர்ச்சியாக நிகழ்வதால் உண்டாவதே சங்கிலித் தொடர் வினையாகும். கீழ்க்காணும் மூன்று படிகளைக் கொண்ட இவ் வினைகள் அனைத்தும் பொதுவான சில சிறப்பியல்புகளைக் கொண்டன.

முதற்படி : சங்கிலித் தொடக்கம் (chain initiation)

இப் படியில் ஒளி அல்லது வெப்ப ஆற்றல் உறிஞ்சப்பட்டு வினைத்திறன் மிக்கதொரு வீரிய இடைநிலைப் பொருள் உண்டாகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, இந் நூலின் தொடக்கத்தில் நாம் கண்ட ஒளியின் முன்னிலையில் மீதேனைக் குளோரினேற்றம் செய்யும் வினையில், குளோரினால் ஒளி ஆற்றல் உறிஞ்சப்பட்டுக் குளோரின் அணுக்களாக அது பிரிகை அடைகிறது.

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl^\bullet + Cl^\circ$$

இரண்டாவது படி : சங்கிலிப்பெருக்கம் (chain propagation) இப் படியில் ஒன்று அல்லது மேற்பட்ட படிகளின் வழியாகச் சங்கிலிப் பெருக்கம் (chain propagation) நிகழ்கிறது. இப் படிகள் ஒவ்வொன்றிலும் ஒரு தனி உறுப்புப் பயன்படுத்தப்படுவதுடன் (consumed) வேறொரு தனி உறுப்பும் உண்டாக்கப்படுகிறது; இதனால் சங்கிலி வரையறையின்றித் தொடர வாய்ப்பிருக்கிறது. கீழ்க்காணும் இரண்டு வகைகளில் இது நிகழலாம்.

(அ) மற்றோர் அணு அல்லது தொகுதி பிரித்தெடுத்துக் கொள்ளப்படுவதால் (abstraction of another atom or group) **நிகழ்தல்:** பெரும்பாலான வினைகளில் இவ்விதம் கவரப்படும் பொருள் ஹைடிரஜன் அணுவாகும்.

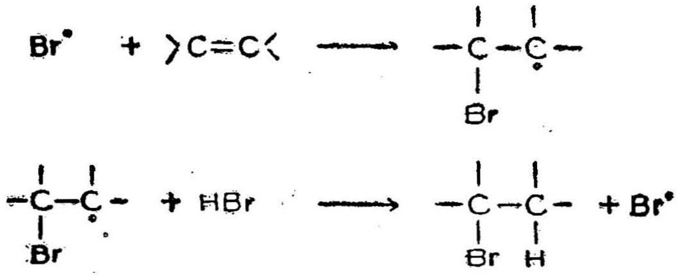
எடுத்துக்காட்டு :

$$Cl^\circ + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3^\circ$$
$$CH_3^\bullet + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl^\bullet$$

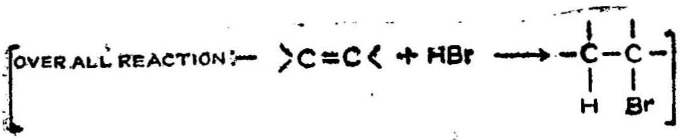
மீண்டும் மீண்டும் மேற்கண்ட இரண்டு படிகளும் நிகழ்தல்.

(ஆ) ஒரு பல்பிணைப்போடு கூட்டு வினையில் ஈடுபடுவதால் நிகழ்தல் (Addition to a multiple bond)

எடுத்துக்காட்டு :



மீண்டும் மீண்டும் மேற்கண்ட இரண்டு படிகளும் நிகழ்தல்.



மூன்றுவது படி : சங்கிலி முடிதல் (chain termination)

இப் படியில் தனி உறுப்புகள் பயன்படுத்தப்பட்டு, ஆனல், மீண்டும் உண்டாகாமல், அழிக்கப்படுகின்றன. பெரும்பாலும் இது கீழ்க்காணும் இரண்டு வழிவகைகளில் நிகழ்கின்றது.

(அ) தனி உறுப்புகள் இணைதல் (Radical Coupling)

இரண்டு தனி உறுப்புகள் இணைந்த ஒரு சக பிணைப்பை உருவாக்குவதன் மூலம் தனி உறுப்புகள் அழிக்கப்படுகின்றன.

எடுத்துக் காட்டு :

$$Cl^{\circ} + Cl^{\circ} \longrightarrow Cl_2$$
$$R^{\circ} + R^{\circ} \longrightarrow R\text{–}R$$

(ஆ) சீர்மையற்ற தனி உறுப்புச் சிதைவு (Radical disproportionation)

இவ் வழிவகையில், ஒரு தனி உறுப்பிலிருந்து மற்ருெரு தனி உறுப்புக்கு ஓர் அணு மாற்றப்படுவதன் வாயிலாக, ஒரு நிறைவுற்ற மூலக்கூறும் ஒரு நிறைவுரு மூலக்கூறும் பெறப்பட்டுத் தனி உறுப்புகள் அழிக்கப்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

$$CH_3^{\circ} + CH_3CH_2^{\bullet} \longrightarrow CH_4 + CH_2{=}CH_2$$
$$2CH_3CH_2^{\circ} \longrightarrow CH{-}CH_3 + CH_2{=}CH_2$$

சங்கிலித் தொடர் வினை தொடக்கப்பட்ட உடனேயே சங்கிலி முடிவு வினைகள் (chain termination) செயல்படுவதில்லை என்பதை இங்குச் சுட்டிக்காட்ட வேண்டியது அவசியமாகும். அப்படி நிகழ்வதாக இருந்தால் சங்கிலித் தொடர் வினையின் பலன் மிகமிகக் குறைவாகவே இருக்கும். ஏன் அவ்விதம் பொதுவாக நிகழ்வதில்லை என்பதைக் கீழுள்ளவாறு பகுத்தறியலாம். பெரும்பாலான தனி உறுப்புகள் வீரியம் மிகுந்தவை ஆகும். எனவே, முதலில் எதிர்ப்படும் எப் பொருளுடனும் கலந்து வினையாற்றவல்லவை. சங்கிலித் தொடர் வினை ஒன்றின் தொடக்க நிலையின்போது தனி உறுப்புகளின் செறிவு மிகக் குறைவாகவே இருக்குமாதலால் முதலில் அது சந்திக்கும் பொருள் தாங்கி மூலக்கூறாக இருக்குமே தவிர மற்றொரு தனி உறுப்பாக இருக்க அதிக வாய்ப்பில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, ஒளி முன்னிலையில் மீதேன் குளோரினேற்றம் அடையும் வினையில்,

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl^{\circ} + Cl^{\bullet} \quad \text{(Initiation)}$$
$$\left.\begin{array}{l} Cl^{\circ} + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3^{\circ} \\ CH_3^{\circ} + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl^{\circ} \end{array}\right\} \text{(Propergation)}$$

தொடக்கப்படியில் குளோரின் அணுக்கள் உண்டானவுடன் முதலில் அவை மோதக்கூடிய பொருள் மீதேன் மூலக்கூறாகத்தான் பெரும்பாலும் இருக்கும். இதனால்தான் தனி உறுப்புகள் இணைதலால் வினை முற்றுப்பெறுவதற்குப் பதில் சங்கிலியைப் பெருக்கும் இரண்டாவதுபடி செயல்படுகிறது. எல்லா மீதேனும் பயன்படுத்தப்பட்டுத் தீர்ந்தபின்னர்தான், ஒரு தனி உறுப்பு மற்றொரு தனி உறுப்போடு மோதி இணைந்தோ சிதைந்தோ சங்கிலித் தொடர் வினை முடிவடைய வாய்ப்பேற்படுகிறது.

தனி உறுப்புத் தடுப்பான்கள் (Free Radical Inhibitors)

மிகக் குறைந்த அளவில் இருந்தாலும்கூடத்தனி உறுப்பு வினைகளை முற்றிலும் தடுத்து நிறுத்தக்கூடிய, அல்லது வினை வேகத்தை வெகுவாகக் குறைக்கக்கூடிய, ஆக்சிஜன் மற்றும் அயோடின் போன்ற பொருள்கள் தனி உறுப்புத் தடுப்பான்கள் அல்லது சங்கிலித் துண்டிப்பான்கள் (chain breakers) என்றழைக்கப்படுகின்றன. இயல்பான வினையில் வினையும் வீரியம் மிகுந்த தனி உறுப்புகளை, அவை உருவாக, உருவாக வீரியம் குறைந்த தனி உறுப்புகளாக மாற்றி அமைப்பதன் வாயிலாகத் தடுப்பான்கள் செயல்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

$$R^\bullet + \ddot{\underset{..}{O}} : \ddot{\underset{..}{O}}\cdot \longrightarrow R—O—O^\bullet$$

வீரியம் மிகுந்தது — வீரியம் மிகக் குறைந்தது

$$R^\circ + I—I \longrightarrow RI + I^\circ$$

வீரியம் மிகக் குறைந்தது

R–O·O° தனி உறுப்பு, R° தனி உறுப்பைவிட வீரியம் மிகக் குன்றிய தாகையால், ஒரு R° தனி உறுப்புடன் ஓர் ஆக்சிஜன் மூலக்கூறு சேர்வதனால் சங்கிலி வினை தொடர்வது துண்டிக்கப்படுகிறது; பல ஆயிரம் R–X மூலக்கூறுகள் உருவாவதை இது தடுப்பதால் வினை நிகழ்வது வெகுவாகப் பாதிக்கப்படுகிறது. எல்லா ஆக்சிஜன் மூலக்கூறுகளும் R° தனி உறுப்புடன் சேர்ந்து தீர்க்கப்பட்ட பின்னர்தான், வினை அதன் வழக்கமான வேகத்தில் செயல்படும். இவ்வாறு வினை தடுக்கப்படும் காலக்கூறைத் தடுப்புக்காலக்கூறு (inhibition period) எனலாம். மிகக்குறைந்த அளவில் சேர்க்கப் படும் தடுப்பான்களால் வினை பெருமளவில் தடுக்கப்படுவது சங்கிலித் தொடர் வினைகளின் ஒரு சிறப்பியல்பாகும். ஒரு வினை சங்கிலித் தொடர் வினைதானா இல்லையா என்பதை இவ் வியல் பைப் பயன்படுத்திக் கண்டறியலாம்.

முக்கிய வினைகள்

1. தனி உறுப்புப் பதிலீடுகள் (Free Radical Substitutions)

I ஹேலஜனேற்றம் (Halogenation)

புற ஊதாக்கதிர்கள் (ultraviolet light) முன்னிலையிலாவது, அல்லது பார்வைக்குட்பட்ட ஒளிப்பகுதியின் (visible light) முன் னிலையிலாவது, குளோரின் அல்லது புரோமினுடன் வினை நிகழ்த்தி, ஆல்கேன்களை (alkanes) ஹேலஜனேற்றம் செய்யலாம்.

$$R—H + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} R—Cl\,R— + HCl$$

இஃதொரு பொதுநிலையான வினையாதலால், ஆல்கேனின் கார்ப னும் ஹேலஜனால் பதிலீடு செய்யப்படலாம். அன்றியும் ஹேலஜனை விட ஆல்கேனைப் பன்மடங்கு விகிதத்தில் எடுத்துக்கொண்ட நிலை யிலும், ஒரே கார்பனில் இரு அல்லது பல ஹேலஜன்கள் பதிலீடு செய்யப்படுவதும் (di or poly substitution) நிகழக்கூடும்.

எடுத்துக்காட்டாக, மீதேனின் குளோரினேற்ற வினையில் ஒரு குளோரோ (monochloro) இருகுளோரோ (dichloro), முக்

குளோரோ (trichloro), மற்றும் நாற்குளோரோ மீதேன்(tertra-chloro methane) ஆகிய அனைத்து விளைவுப் பொருள்களுமே, மீதேனும் குளோரினும் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட விகிதத்திற் கேற்றவொருவிகிதத்தில் கிடைக்கின்றன.

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\ h\nu} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CCl_4$$

இவ்விதமே,

$$\text{(i)}\quad CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[25^\circ]{Cl_2,\ h\nu} CH_3C_2CH_2Cl + CH_3-\overset{\overset{\large Cl}{|}}{C}H-CH_3$$

புரோபேன் [Propane] → n-புரோபைல் குளோரைடு (45%) + i-புரோபைல் குளோரைடு (55%)

$$\text{(ii)}\quad CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[25^\circ]{Cl_2,\ h\nu} CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + CH_3CH_2-\overset{\overset{\large Cl}{|}}{C}H-CH_3$$

n-புயூடேன் [n-Butane] → n-புயூடைல் குளோரைடு (28%) + s-புயூடைல் குளோரைடு (72%)

$$\text{(iii)}\quad CH_3-\overset{\overset{\large Cl}{|}}{C}H-CH_3 \xrightarrow[25^\circ]{Cl_2,\ h\nu} CH_3-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}H-CH_2-Cl + CH_3-\underset{\underset{\large Cl}{|}}{\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}}-CH_3$$

ஐசோபுயூடேன் [Isobutane] → ஐசோபுயூடைல் குளோரைடு (64%) + t-புயூரைல் குளோரைடு (36%)

குளோரின் ஆல்கேனின் எல்லா நிலைகளையும் வேறுபாடு அதிகம் காணாமல் தாக்கினாலும், ஓரிணைய ஈரிணைப்பு நிலைகளைவிட மூவிணைய நிலைகள்அதிக வாய்ப்புடன் தாக்கப்படுகின்றன என்பதை எடுத்துக் காட்டுகள் (i)ம் (ii)ம் தெளிவாக்குகின்றன. இறுதி எடுத்துக் காட்டில் உள்ள விளைவுப்பொருள் விகிதம் (product ratio) அதாவது 36% t-புயூடைல் குளோரைடும் 64% ஐசோபுயூடைல் குளோரைடும் கிடைப்பது இப் பொதுமுறைக்கு (generalisation) எதிர் முறை அல்ல. ஏனெனில், ஒன்பது ஓரிணைய ஹைடிரஜன்கள் தாக்கப்படுகின்றனவாதலால் ஐசோபுயூடைல் குளோரைடும்,

ஆனால், ஓரேயொரு மூவிணைய ஹைடிரஜன் பிரித்தெடுக்கப்படுவதால் t-புயூடைல் குளோரைடும் விளைகின்றன. எனவே, ஐசோ புயூடைல் குளோரைடு உருவாவதற்கான நிகழ்ச்சித்தகவு (probaility factor) 9 : 1 என்ற விகிதாசாரத்தில் சாதகமாக அமைந்துள்ளது. இதனால்தான் மூவிணைய, ஈரிணைய மற்றும் ஓரிணைய ஹைடிரஜன்களுக்கிடையே வினைத்திறனில் வேறுபாடு இருப்பினும் அதற்கொப்பக் குளோரினேற்றத்தால் அதிக அளவில் விளையும் என்று எதிர்பார்க்கப்படும் ஒரு குறிப்பிட்ட ஐசோமர் பலநேரங்களில் அந்த அளவில் விளைவதில்லை. பெரும்பாலான ஆல்கேன்களில், மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டில் உள்ளது போன்று, வினைத்திறன் குறைந்த ஹைடிரஜன்கள் எண்ணிக்கையில் அதிகமாக இருப்பதால், அவற்றின் வினைத்திறன் குறைவு அவற்றின் உயர்படியான நிகழ்ச்சித்தகவு குணகத்தால் ஈடு செய்யப்படுகிறது. ஆகவே, எல்லா ஐசோமர்களுமே குறிப்பிடத்தக்க அளவில் கிடைக்கின்றன. ஏன் ஆல்கைல் குளோரைடுகளை இம்முறைமூலம் ஆய்வுக் கூடத்தில் தயாரிப்பது உசிதமில்லை என்பது இப்பொழுது விளங்கும். இருப்பினும் பெரும் தொழில்சார்ந்த அளவில் இம்முறை மிக உபயோகமானதே. ஏனெனில், மூலப்பொருள்களான ஆல்கேன்களைப் பெட்ரோலியம் விளைவுப்பொருள்களிலிருந்து மிக மலிவாகப் பெறலாம் என்பது மட்டுமன்றி ஐசோமர் கலவைகளைத் தனித்துப் பிரித்தெடுக்கக்கூடிய சிறப்பான பல நுட்ப முறைகளும் பெரும் தொழில் அளவில் உள்ளன.

அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள் : ஆல்கேன்களுடன் ஒப்புநோக்கின், பக்கக் கார்பன் சங்கிலிகளையுடைய அரோமேட்டிக் சேர்மங்களை (aromatics with carbon side chains) ஒளியின்முன்னிலையில் குளோரினேற்றம் செய்தால் குறிப்பாக அவை α-நிலைகளில் மட்டுமே பதிலீடு அடைகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு :

$$\underset{\text{ஈதைல் பென்சீன் [Ethyl benzene]}}{C_6H_5-\overset{\alpha}{C}H_2-\overset{\beta}{C}H_3} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{α-பீனைல் ஈதைல் குளோரைடு [α-Phenyl ethyl chloride]}}{C_6H_5-\overset{\overset{Cl}{|}}{C}H-CH_3} + HCl$$

அரோமேட்டிக் வளையத்தின் கரு நிலைகள் (ring positions) வெகு அரிதாகவே பதிலீடு செய்யப்படுகின்றன.

புரோமினேற்றம் (Bromination) : ஒளியின் முன்னிலையில், ஆல்கேன்களின் புரோமினேற்றம், குளோரினேற்றம் பாணியி

லேயே நடைபெறுகிறது. ஆனால், இங்கு வினைச்சங்கிலியின் நீளம் பொதுவாகக் குறைவானதால், ஒப்புநோக்காகப் புரோமினேற்ற வினையின் வேகம் குறைவானதாகும். அன்றியும், குளோரினேற்ற வினையில் உள்ளதை விடப் புரோமினேற்ற வினையில் தேர்ந்தெடுக்கும் திறன் (selectivity) அதிகமாகக் காணப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

(i) $$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[h\nu\,(127^{\circ})]{Br_2} CH_3CH_2CH_2Br + CH_3-\underset{}{\overset{Br}{\overset{|}{C}}}H-CH_3$$

புரோபேன் → n-புரோபைல் புரோமைடு (3%) + i-புரோபைல் புரோமைடு (97%)

(ii) $$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[h\nu,\ 127^{\circ}]{Br_2} CH_3CH_2CH_2CH_2Br + CH_3-CH_2-\overset{Br}{\overset{|}{C}}H-CH_3$$

n-பியூடேன் → n-பியூடைல் புரோமைடு (2%) + s பியூடைல் புரோமைடு (98%)

(iii) $$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_3 \xrightarrow[h\nu,\ 127^{\circ}]{Br_2} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_2Br + CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{\underset{Br}{C}}}}-CH_3$$

ஐசோபியூடேன் → ஐசோபியூடைல் புரோமைடு (1%) + t-பியூடைல் புரோமைடு (99%)

புரோமினேற்ற வினையின் இவ் வியல்பு புரோமின் அணுக்களுடைய வினைத்திறன் குறைவால் விளைவதாகும். எவ்வளவுக் கெவ்வளவு ஒரு வினைத்திறன் குறைவோ அவ்வளவுக் கவ்வளவு அதிகமாகத் தாக்குதலின் போது அது தேர்ந்தெடுக்கும் பாங்குடையதாக இருக்கும் என்ற தத்துவத்திற்கு இது ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும்.

இயங்குமுறை: மேற்கண்ட அனைத்து வினைகளுமே தனி உறுப்புகள் இடைப்பட்ட சங்கிலித் தொடர் வழிமுறையைக் கொண்டனவாகும்:

$$X_2 \xrightarrow[\text{(அ) uv light}]{250\text{-}400^{\circ}} 2X^{\circ} \quad \text{(தொடக்கம்)}$$

$$\left.\begin{array}{l} X^{\circ} + RH \longrightarrow HX + R^{\bullet} \\ R^{\circ} + X_2 \longrightarrow RX + X^{\bullet} \end{array}\right\} \text{(பெருக்கம்)}$$

மீண்டும் மீண்டும் மேற்கண்ட இரண்டு படிகளும் நிகழ்தல்.

$$\left.\begin{array}{l} R^{\circ} + R^{\circ} \longrightarrow R—R \\ R^{\circ} + X^{\circ} \longrightarrow R—X \end{array}\right\} \text{(முடிதல்)}$$

முதலியன

ஹேலஜன் அணுவானது ஆல்கேன் (RH) மூலக்கூறிலிருந்து ஒரு ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுத்து ஓர் ஆல்கைல் தனி உறுப்பைத் (R°) தருகிறது. அடுத்து இது ஹேலஜன் மூலக்கூறிலிருந்து ஒரு ஹேலஜன் அணுவைப் பிரித்தெடுப்பதாலே ஆல்கைல்ஹேலைடு (RX) விளைகிறது.

எந்த ஆல்கைல் ஹேலைடு, அதாவது எந்த ஐசோமர் அதிகச் சார்புடன் விளையும் என்பது எவ்வகை ஆல்கைல் தனிஉறுப்பு (1°, 2° அல்லது 3°) இடைநிலைப் பொருளாக விளைகிறது என்பதைப் பொறுத்ததாகும்.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

(i) $CH_3—CH_3 \xrightarrow{X^{\circ}} CH_3CH_2^{\bullet} \xrightarrow{X_2} CH_3CH_2X$

ஈதேன் — ஈதைல் தனிஉறுப்பு — ஈதைல் ஹேலைடு

(ii) $CH_3CH_2CH_3$ —

→ 1° ஹைடிரஜன் பிரித்தெடுக்கப் படுதல் → $CH_3CH_2CH_2^{\bullet} \xrightarrow{X_2} CH_3CH_2CH_2X$

n-புரோபைல் தனிஉறுப்பு — n-புரோபைல் ஹேலைடு

→ 2° ஹைடிரஜன் பிரித்தெடுக் படுதல் (Favoured process) → $CH_3\overset{\circ}{C}H—CH_3 \xrightarrow{X_2} CH_3—\underset{}{\overset{X}{\overset{|}{C}}}H—CH_3$

ஐசோபுரோபைல் தனி உறுப்பு — ஐசோபுரோபைல் ஹேலைடு

இவ் வினைகளின் இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையைக் கீழ்க்காணுமாறு சித்திரிக்கலாம்.

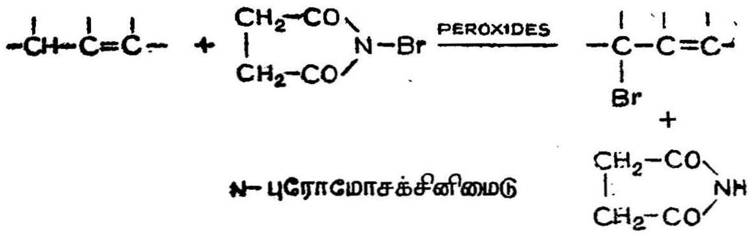
$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}H + X^{\circ} \longrightarrow \left[-\overset{|}{\underset{|}{C}}\overset{\delta\cdot}{\cdots\cdots} H \cdots\cdots \overset{\delta\cdot}{X} \right] \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{\circ} + H—X$$

வினைப்பொருள்கள்	இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலை	விளைவுப்பொருள்கள்
[ஹேலஜன் ஒற்றை எலெக்ட்ரானைக் கொண்டிருக்கிறது]	[கார்பன் தனிஉறுப்புத் தன்மையைப் பெற்றுக் கொண்டிருக்கிறது]	[ஒற்றை எலெக்ட்ரான் கார்பனின் மீது அமைந்துள்ளது]

2. அல்லைலிக் ஹேலஜனேற்றம் (Allylic Halogenation)

NBS எனச் சுருக்கமாக அழைக்கப்படும் N-புரோமோசக்சினிமைடை (N-Bromosuccinimide) வினைப்பானாகப் பயன்படுத்தி ஒலிஃபீன்களை அவற்றின் அல்லைல் நிலைகளில் (allylic positions) எளிதில் ஹேலஜனேற்றம் செய்யலாம் :

எடுத்துக்காட்டுகள் :

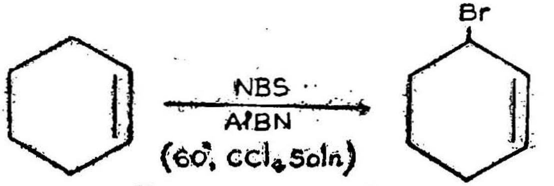


(i) $CH_3-CH=CH-COOCH_3 \xrightarrow[\text{Dibenzcyl peroxide}]{NBS} BrCH_2-CH=CH-COOCH_3$

மீதைல் குரோட்டனேட் [Methyl crotonate]

மீதைல்—σ—புரோமோ குரோட்டனேட் [Methyl σ—bromocrotonate

(ii)



N-புரோமோ சக்சினிமைடைப் பயன்படுத்தி அல்லைல் நிலைகளில் புரோமினேற்றம் செய்யப்படும் இவ் வினைகளை வோல் சீக்லர் புரோமினேற்றம் (Wohle-Ziegler bromination) எனவும் வழங்குவர். அல்லைலிக் நிலைகளைப் போன்றே, NBS மூலம் பென்சைலிக் (benzylic) நிலைகளையும், கார்பனைல் தொகுதிகளுக்கு α-நிலைகளையும் புரோமினேற்றம் செய்யலாம்.

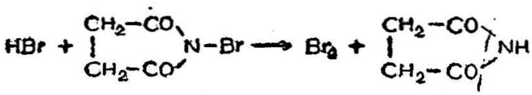
NBS தவிர வேறு பல வினைப்பான்களைக் கொண்டும் அல்லைல் நிலைகளில் ஹேலஜனேற்றம் செய்யலாமெனினும், மிகவும் பயன் படுத்தப்படும் வினைப் பொருள் NBS தான்; அல்லைல் நிலைகளை மட்டுமே, தாக்குகிறது என்பது மட்டுமன்றிப் பொதுவாக நிறைய் விளைவுப் பொருள்களையும் இது தருகின்றது,

இயங்குமுறை : தனி உறுப்புச் சங்கிலித் தொடர் இயங்கு முறையைக் கொண்ட இவ் வினையில், தாங்கி மூலக்கூறிலிருந்து ஹைடிரஜனைப் பிரித்தெடுக்கும் பொருள் புரோமின் அணு (Br°) ஆகும். இது உருவானவுடன் கீழ்க்காணும் பெருக்கப் (propagation) படிகள் செயல்படுகின்றன.

$$Br^{\circ} + R\text{—}H \longrightarrow R^{\circ} + HBr$$

$$R^{\circ} + Br_2 \longrightarrow RBr + Br^{\circ}$$

தொடர்ச்சியாகப் புரோமினைக் குறைந்த செறிவில் சீர்மையாக வழங்குவதே NBS-ன் செயலாகும். ஹேலஜனேற்றத்தின்போது HBr உருவாக உருவாக, NBS அதைக் கீழ்க்காணுமாறு புரோமினாக

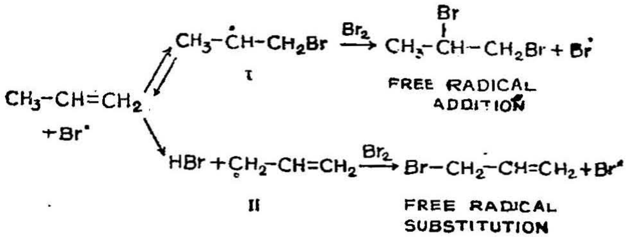


NBS

சக்சினிமைடு
(SUCCINIMIDE)

மாற்றி, வினை ஊடகத்தில் புரோமினின் அடர்வுக் குறைவாகவும் சீர்மையாகவும் இருக்க வகை செய்கிறது.

புரோமின் அணுதான் புரோமினேற்றம் செய்யும் உண்மையான வினைப்பொருள் எனின், ஏன் அது தாங்கி மூலக்கூறின் இரட்டைப்பிணைப்புடன் சேர்ந்து கூட்டு விளைவுப்பொருளைத் தருவதில்லை என்ற வினா எழலாம். கூட்டுவினை நிகழாமல், பதிலீட்டு வினை நடைபெறச் சாதகமாக அமைவது வினை ஊடகத்திலுள்ள புரோமினின் குறைந்த செறிவு தான். கீழே காட்டியவாறு, இரட்டைப்பிணைப்போடு புரோமின் அணு கூட்டு வினையில் ஈடுபட்டால் விளையும் தனி உறுப்பு இடைநிலைப் பொருளான I, கூட்டு வினையைப் பூர்த்திசெய்ய ஒரு புரோமின் மூலக்கூறை உடனே சந்திக்காவிட்டால் மறுபடியும் முதற் பொருளான ஆல்கீனுக்கே மீளும். வினை ஊடகத்தில் புரோமினின் அடர்வு குறைவதாக இருப்பதால் மீள்வினையே நிகழ்கிறது. ஆனால், அல்லைல் தனி உறுப்பு II ஒரு முறை உருவாகிவிட்டால் ஆல்கீனுக்கு மீளமுடியாது. ஏனெனில், NBS குறுக்கிட்டு மேற்கண்டவாறு HBr உடன் வினையாற்றிப் புரோமினைத் தருவதால், வினை ஊடகத்திலிருந்து HBr உருவாக உருவாக அப்புறப்படுத்தப் படுகிறது. எனவே, புரோமினின் அடர்வு எவ்வளவு குறைவாக இருப்பினும் அல்லைல் தனி உறுப்புக்கு ஒரு புரோமின் மூலக் கூறுடன் வினையாற்றி அல்லைலிக் புரோமைடைத் தருவதைத் தவிர வேறு வழி கிடையாது.



N—குளோரோசக்சினிமைடைப் பயன்படுத்தி அல்லிலிக் குளோரினேற்றம் செய்யப்படும் வினை புரோமினேற்ற வினை போன்று ஒரு பயனுள்ள வினையன்று.

3. சுயாக்சிஜனேற்றம் ஹைடிரோபெர் ஆக்சைடுகள் உருவாக்கம் (Autooxidation : Formation of Hydroperoxides)

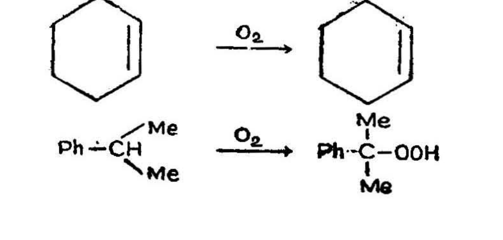
வளிமண்டல ஆக்சிஜனால் கரிமச் சேர்மங்களிலுள்ள C—H பிணைப்புகள் தாமாகவே C—OOH தொகுதியாக ஆக்சிஜனேற்ற மடைவதையே சுயாக்சிஜனேற்றம் (auto oxidation) என்கிறோம்.

$$R—H + O_2 \longrightarrow R—O—OH$$

ஒளிக்கதிர்களால் வினைவேகம் மாற்றப்படுகின்ற இவ் வினைகள் கரிமச் சேர்மங்கள் வளிமண்டலக் காற்றுப்படும்படி வைக்கப்பட்டால் நிகழ்கின்றன. எனவேதான் வேண்டாத சுயாக்சினேற்றங்களைத் தடுக்கப் பல கரிமச் சேர்மங்கள் இருட்டில் பாதுகாப்பாக வைக்கப்படுகின்றன.

மற்ற C—H பிணைப்புகளைவிட அல்லிலிக், பென்சைலிக் மற்றும் மூவிணைய C—H பிணைப்புகள் எளிதில் சுயாக்சிஜனேற்றம் அடைகின்றன.

எடுத்துக்காட்டுகள் :



இவ்விதம் பெறப்படும் ஹைடிரோபெர் ஆக்சைடுகள் (hydroperoxides) மேலும் ஒரு படி மேற்சென்று ஆல்ககால்கள், கீட்டோன்கள் மற்றும் இன்னும் சிக்கலான விளைவுப்பொருள்களை எளிதில் கொடுக்கின்றனவாகையால், இவ் வினை, ஹைடிரோபெர்ஆக்சைடுகளைத் தயாரிக்குமொரு செய்முறையாக அரிதாகவே பயன்படுத்தப்படுகிறது.

இயங்குமுறை : தனிஉறுப்புச் சங்கிலித் தொடர் வழிமுறையைக் கொண்ட இவ் வினையில் C-H பிணைப்பிலிருந்து ஹைடிரஜனைப் பிரித்தெடுக்கும் பொருள் ஆக்சிஜன் அன்று. ஏனெனில், இதில் நேரடியாக ஈடுபடுவதற்குவேண்டிய வினைத்திறன் ஆக்சிஜனுக்கு மிகக்குறைவு. ஆனால், தக்கதொரு தொடக்க முறையால் (Initiation process) சிறிதளவு R'° போன்ற தனி உறுப்பு உருவாகிவிட்டால் பிறகு இது ஆக்சிஜனுடன் வினை புரிந்து $R'-O-O^{\circ}$ தனி உறுப்பைத்தரும். இவ்வகைத் தனி உறுப்பால் C-Hபிணைப்பிலிருந்து ஹைடிரஜனைப் பிரித்தெடுக்க முடியும்.

$$R''\text{-}O\text{-}O^{\circ} + R\text{-}H \longrightarrow R^{\circ} + R''\text{-}O\text{-}O\text{-}H$$
$$R^{\circ} + O_2 \longrightarrow R\text{-}O\text{-}O^{\circ}$$

மீண்டும் மீண்டும் இப்படிகள் நிகழ்தல்.

இருபீனைல் அமீன் (Diphenylamine) போன்ற அமீன்களும் ஹைடிரோகுயினோன் (hydroaqinone) போன்ற பீனால்களும் ROO° வகை தனி உறுப்புகளுடன் சேர்ந்து அவற்றை அழிப்பதன் மூலம் சுயாக்சிஜனேற்றங்களை இவ்வகைப் பொருள்கள் தடுக்கின்றன. ஆக்சிஜனேற்றத்திற்கு மாற்றாக விளங்கும் (Antioxidant) இப் பொருள்களை ரப்பர், பெட்ரோல் மற்றும் பிளாஸ்டிக்குகள் (Plastics) ஆகியவற்றுடன் சிறிதளவு கலப்பதால் இவற்றின் வாழ்நாள் கணிசமாகக் கூடுகிறது.

4. சேண்ட்மேயர் வினை (Sandmeyer Reaction)

இவ் வினைமூலம், டையசோனியம் (diazonium) உப்புகளைக் குப்ரஸ்குளோரைடுடன் (Cuprous chloride) வினைபுரிய வைத்து ஆரைல் குளோரைடுகளையும் குப்ரஸ் புரோமைடுடன் (Cuprous Bromid) வினைபுரிய வைத்து ஆரைல் புரோமைடுகளையும் பெறலாம் :

$$ArN_2^{\oplus} + CuCl \longrightarrow Ar\text{-}Cl$$
$$ArN_2^{\oplus} + CuBr \longrightarrow Ar\ Br$$

அரோமேட்டிக் வளையங்களுக்குள் குளோரினையும் புரோமினையும் புகுத்தச் சிறந்த முறை இதுவே. ஆனால், ஆரைல் ஃப்ளோரைடுகளையும் (aryl fluorides) ஆரைல் அயோடைடுகளையும் (aryl iodides) தயாரிக்க இது பயன்படுவதில்லை.

இயங்குமுறை :

$$ArN_2^{\oplus}X^{\ominus} + CuX \longrightarrow Ar^{\circ} + N_2 + CuX_2$$

$$Ar^{\circ} + CuX_2 \longrightarrow ArX + CuX$$

முதற்படியில் குப்ரஸ் அயனியால் (cuprous ion) டையசோனியம் அயனி (diazonium ion) ஒடுக்கப்பட்டு ஓர் ஆரைல் தனி உறுப்பு (arylradical) விளைகிறது. இரண்டாவது படியில் ஆரைல் தனி உறுப்பு குப்ரிக் (cupric) ஹேலைடுவிலிருந்து ஒரு ஹேலஜனைப் பிரித்தெடுத்து ஆரைல் ஹேலைடையும் குப்ரஸ் ஹேலைடையும் தருகிறது. இவ்விதம் வினைவேகமாற்றியான குப்ரஸ் ஹேலைடு மீண்டும் தோற்றுவிக்கப்படுகிறது. குப்ரஸ் சயனைடைச் (cuprous cyanide) செயலியாகப் பயன்படுத்தி இவ் வினைமூலம் ஆரைல் சயனைடுகளையும் தயாரிக்கலாம்.

$$ArN_2^{\ominus} + CuCN \longrightarrow ArCN$$

5. உன்ஸ்டிக்கர் வினை (Hunsdiecker Reaction)

இவ் வினையில், ஒரு கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் வெள்ளி உப்புடன் புரோமினை வினைபுரியவைத்து ஒத்திசைவான ஆல்கைல் புரோமைடு பெறப்படுகிறது.

$$ROOOAg + Br_2 \longrightarrow R{-}Br + CO_2 + Ag\,Br$$

கார்பன் சங்கிலியில் ஒரு கார்பனைக் குறைக்க இவ் வினை ஒரு வழிவகையாகும். R தொகுதி ஆல்கைல் அல்லது ஆரைலாக இருக்கலாம். ஆனால், நிறைவுறு R தொகுதிகள் நல்ல பலன்களைத் தருவதில்லை.

இயங்குமுறை : இவ் வினையின் இயங்குமுறை கீழ்வருமாறு :

(i) $RCOOAg + X_2 \longrightarrow R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OX$

(ii) $R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OX \longrightarrow RCOO^{\bullet} + X^{\circ}$ (துவக்கம்)

(iii) $RCOO^{\bullet} \longrightarrow R^{\circ} + CO_2$

(iv) $R^{\circ} + RCOOX \longrightarrow RX + RCOO^{\circ}$ (பெருக்கம்)

மீண்டும் மீண்டும் (iii) & (iv) நிகழ்தல்

II. தனி உறுப்புக்கூட்டு வினைகள் (Free Radical Addition Reactions)

நன்கறிந்த தனி உறுப்புக்கூட்டு வினைகளில் முக்கியமானது, பெர் ஆக்சைடுகள் முன்னிலையில் ஒலிஃபீன்களோடு ஹைடிரஜன்

புரோமைடு, இயல்புக்கு மாறான நெறிப்படுத்தலோடு[1] சேரும் வினையாகும். எதிர்-மார்கௌனிகாஃப் சேர்ப்பு (anti-Markownikoff addition) என இதை வழங்குவர்.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

(i) $CH_3-CH=CH_2$ (புரோபிலீன்) + BHr

- no peroxides → $CH_3CHBrCH_3$ (ஐசோபுரோபைல் புரோமைடு) (Markownikoff addition)
- peroxides → $CH_3CH_2CH_2Br$ (Anti-Markownikoff addition)

(ii) $CH_3-C(CH_3)=CH_2$ (ஐசோபுயூட்டிலீன்) + HBr

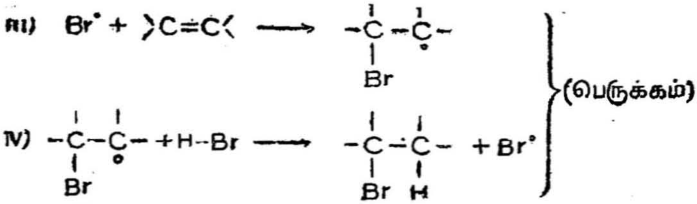
- no peroxide → $CH_3-CBr(CH_3)-CH_3$ (t-புயூடைல் புரோமைடு) (Markownikoff addition)
- peroxide → $CH_3-CH(CH_3)-CH_2Br$ (ஐசோபுயூடைல் புரோமைடு) (Anti-markownikoff addition)

பெர் ஆக்சைடுகளில் முன்னிலையில் ஹைடிரஜன் புரோமைடு சேர்ப்பு வினைகளின் நெறிப்படுத்தலில் ஏற்படும் இம் மறுதலை (reversal) பெர்ஆக்சைடு விளைவு (peroxide effect) எனப்படும். இம் மறுதலை சமச்சீரற்ற (unsymmetrical) ஆல்கீன்களோடு ஹைடிரஜன் புரோமைடு சேரும் வினைக்கு மட்டுமே பொருந்தும்.

இயங்குமுறை :

$$\left.\begin{array}{ll}\text{(i)} & RO-OH \xrightarrow[\text{Or } h\nu]{\Delta} RO^{\circ}+\overset{\circ}{O}H \\ \text{(ii)} & RO^{\circ}+HBr \longrightarrow ROH+Br^{\circ}\end{array}\right\} \text{(துவக்கம்)}$$

[1] அத்தியாயம் 5-ல் விவரிக்கப்பட்டதை நினைவு கூர்க.



மீண்டும் மீண்டும் (iii) & (iv)

v) $Br^{\bullet} + Br^{\circ} \longrightarrow Br_2$

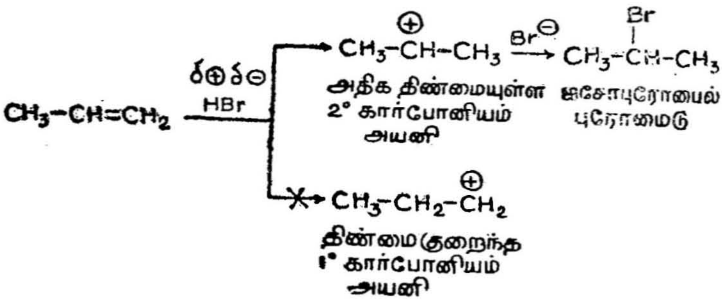
vi) $R^{\circ} + R^{\circ} \longrightarrow R{-}R$

(முடிதல்)

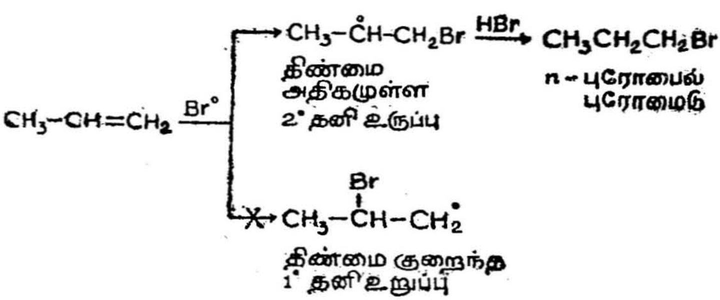
முதலியன

ஏன் தனி உறுப்புக்கூட்டு வினை, அயனிகள் இடைப்படும் எலெக்ட்ரான் கவர் கூட்டு வினையில் விளையும் விளைவுப்பொருளுக்கு நேர் எதிராக நெறிப்படுத்தப்பட்ட விளைவுப்பொருளைத் தருகிறது என்பதை, எடுத்துக்காட்டாகப் புரோபிலினோடு நடக்கும் இவ்விருவகைக்கூட்டு வினைகளையும் ஒப்பிட்டு விளக்கலாம்.

(அ) அயனிகள் இடைப்படும் கூட்டுவினை : மார்கௌனிகாஃப் நெறிப்படுத்தல் (Ionic addition : Markownikoff orientation)



(ஆ) தனிஉறுப்புகள் இடைப்படும் கூட்டுவினை : எதிர் மார்கௌனி காஃப் சேர்ப்பு (Free radical Addition : Anti-Markowni koff Orientation)



அயனி சார்ந்த கூட்டு வினையில், திண்மை குறைந்த ஓரிணைய n-புரோபைல் கார்போனியம் அயனியைவிடத் திண்மை அதிகமான ஈரிணைய ஐசோபுரோபைல் கார்போனியம் அயனி எளிதாகவும் வேகமாகவும் உருவாவதால், ஐசோபுரோபைல் புரோமைடு விளைவுப்பொருளாகக் கிட்டுகிறது. மாறாக, தனி உறுப்புக் கூட்டு வினையில், திண்மை குறைந்த ஓரிணையத் தனி உறுப்பைவிடத் திண்மை மிகுந்த ஈரிணையத் தனி உறுப்பு இடைநிலைப் பொருள் எளிதாகவும் வேகமாகவும் உருவாவதால n-புரோபைல் புரோமைடு விளைவுப்பொருளாகக் கிடைக்கிறது. ஆக, இரண்டு வழிமுறைகளிலுமே திண்மை மிகுந்த இடைநிலைப் பொருள்களான ஈரிணையக் கார்போனியம் அயனியும் ஈரிணையத் தனி உறுப்பும் தாம் உருவாகின்றன. ஆனால், முடிவில் விளைவுப்பொருள்கள் ஒன்றுக்கொன்று நேர் எதிராக நெறிப்படுத்தப்பட்டுக் காண்பதற்குக் காரணம் என்னவெனில், அயனிச்சார்புடைய வழிமுறையின் முதற்படியில் ஹைடிரஜன் முதலில் சேர்கிறது; ஆனால், தனி உறுப்பு வழிமுறையின் முதற்படியில் புரோமின் அணு முதலில் சேர்கிறது.

பெர் ஆக்சைடு விளைவு ஹைடிரஜன் புரோமைடின் சேர்ப்பு வினைக்கு மட்டுமே பொருந்தும் எனக் கண்டோம். பெர் ஆக்சைடுகள் இருப்பினும் இல்லாவிடினும் ஹைடிரஜன் குளோரைடும் ஹைடிரஜன் ஐயோடைடும் இயல்பான முறையில் நெறிப்படுத்தப்பட்ட மார்கொனிகாஃப் விதிமுறைக்கு ஒத்த கூட்டு விளைவுப்பொருள்களையே தருகின்றன. ஹைடிரஜன் குளோரைடு இவ்வாறு செயல்படக் காரணம், ஒப்புநோக்காக H-Br-ஐ விட வன்மை மிகுந்த H-Cl பிணைப்பிலிருந்து ஹைடிரஜனை எளிதில் R° தனி உறுப்பால் பிரிக்க முடிவதில்லை; எனவே, இப்படி மிக மெதுவாகத்தான் செயல்படும் :

$$R^{\circ} + HCl \xrightarrow[\text{மெதுவாக}]{\text{மிகவும்}} RH + Cl^{\circ}$$

மாறாக H-I-யிலிருந்து R° தனி உறுப்பால் ஹைடிரஜனை எளிதில் பிரித்தெடுக்க முடியுமெனினும், அயோடின் அணுக்களுக்கு இரட்டைப்பிணைப்புகளோடு வேகமாகச் சேர்வதற்கு வேண்டிய வினைத்திறன் (வீரியம்) மிகக்குறைவாகையால் இந்நிகழ்ச்சி மிக மெதுவாகவே நடைபெறும் :

$$R^{\bullet} + HI \xrightarrow{\text{வேகமாக}} RH + I^{\circ}$$

$$I^{\bullet} + {>}C{=}C{<} \xrightarrow[\text{மெதுவாக}]{\text{மிகவும்}} I{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}^{\circ}$$

ஹைட்ரஜன் புரோமைடு சேர்ப்பு வினையைத்தவிர, வெற்றிகரமாகச் செயல்படக்கூடிய இதர தனி உறுப்புக்கூட்டு வினைகள் பல உள. இவற்றுள் முக்கியமான சில வினைகள் அட்டவணை 10-2-ல் தரப்பட்டுள்ளன. இவற்றில் பல வினைகள் புதிய கார்பன்-கார்பன் பிணைப்புகளை உருவாக்குவனவாகும்.

அட்டவணை 10-2

முக்கிய சில தனி உறுப்புக்கூட்டு வினைகள்

வினைப்பொருள் (Reagent)	பிரித்தெடுக்கப் படும் அணு (Atom abstracted)	வினைவுப்பொருள் (Product from $R-CH=CH_2$ (or) $Ar-CH=CH_2$)
CCl_4	Cl	$R-CH(Cl)-CH_2-CCl_3$
CBr_4	Br	$R-CH(Br)-CH_2-CBr_3$
$CHBr_3$	Br	$R-CH(Br)-CH_2-CHBr_2$
$BrCH_2COOEt$	Br	$R-CH(Br)-CH_2COOEt$
R'SH	H	RCH_2CH_2SR'
R'CHO	H	RCH_2CH_2COR

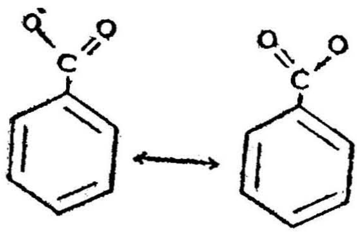
III. தனி உறுப்புச் சிதைவுகள் (Free Redical Decompositions)

தனி உறுப்புகள் மற்ற மூலக்கூறுகளைத் தாக்கி வினைபுரியும் வழிவகைகளையே நாம் இதுவரை கண்டோம். மூலக்கூறு உட்சார்ந்த (Intramolecular) தனி உறுப்புச் சிதைவு வினைகளும் சில உள. இவையும் பற்றிச் சுருக்கமாக இங்கே காண்போம்.

(i) பென்சாயில் பெர்ஆக்சைடின் சிதைவு (Decomposition of Benzoyl peroxide) : பென்சாயில் பெர்ஆக்சைடில் உள்ள O—O பிணைப்பு வன்மை குறைந்த ஆற்றலைப் பயன்படுத்தியே எளிதில் இதை முறிக்கலாம்:

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \xrightarrow{\Delta} 2\,C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^{\circ}$$

இவ்விதம் பெறப்படும் பென்சோயேட் தனி உறுப்பு (benzoate radical) உடனிசைவு விளைவால் திண்மை பெறுகிறது.



இவ் விரண்டு குணகங்களும்தாம் பென்சாயில் பெர்ஆக்சைடை ஒரு சிறந்த தனி உறுப்பு வினை தொடக்கியாகச் (iniator) செயல்பட வகை செய்கின்றன.

பென்சாயில் பெர் ஆக்சைடை வளைய ஹெக்சேனில் சூடுபடுத்தினால் பென்சாயிக் அமிலம் (benzoic acid) பென்சீன், CO_2 மற்றும் பீனைல் போன்ற தனி உறுப்புகள் கிடைக்கின்றன. பென்சோயேட் தனி உறுப்பானது கீழேகாட்டியவாறு, கரைப்பான் மூலக்கூறோடு வினைபுரிவதாலும், மூலக்கூறு உட்சார்ந்த சிதைவுறுவதாலும் இவை விளைகின்றன :

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^{\circ} \longrightarrow C_6H_5^{\circ} + CO_2$$

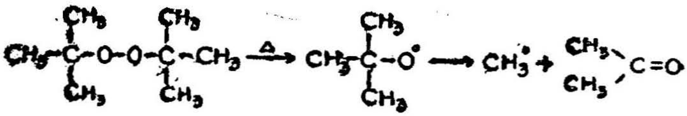
$$C_6H_5^{\circ} + RH \longrightarrow C_6H_6 + R^{\bullet}$$

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^{\circ} \longrightarrow C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + R^{\bullet}$$

(ii) அசெடைல் பெர் ஆக்சைடின் சிதைவு (Decomposition of Acetyl peroxide). அசெடைல் பெர்ஆக்சைடு *60-100*°C வெப்ப நிலையில் சிதைவடைந்து மீதைல் தனி உறுப்புகளைத் தருகிறது

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow[\Delta]{60\text{-}100^{\circ}C} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^{\bullet} \longrightarrow CH_3^{\bullet} + CO_2$$

(iii) **t-புயூடைல் பெர் ஆக்சைடின் சிதைவு** (Decomposition of t-butyl peroxide) : t-புயூடைல் பெர்ஆக்சைடை வெப்பப் படுத்தினால் கீழ்க்காணுமாறு சிதைகிறது :



தனி உறுப்புகளுக்கு ஹைடிரஜனை வழங்கக்கூடிய கரைப்பான்களின் முன்னிலையில், மீதேனும், t-புயூடைல் ஆல்ககாலும் கிடைக்கின்றன.

(iv) **பலபடி ஆக்கும் தனி உறுப்பு வினைகள்** (Free radical poly merisation Reactions)

தனி உறுப்பு வினைகள் நிகழக்கூடிய சூழ்நிலைகளில், ஆல்கீன்கள் கூட்டுப் பலபடி ஆக்கம் (addition polymerisation) வினைகளில் அதாவது ஓர் ஆல்கீன் மூலக்கூறோடு மற்றோர் ஆல்கீன் மூலக்கூறின் (சேர்ப்புத் தொடர்ந்து வரையறையின்றி நிகழ்தல்) எளிதில் ஈடுபட்டு மூலக்கூறு எடை பன்மடங்குள்ள பாலிமர்கள் (polymers) எனப்படும் பலபடி ஆக்கம் விளைவுப் பொருள்களைத் தருகின்றன.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

(i) $$n\,CH_2=CH_2 \xrightarrow[0\,01\%\ O_2]{100^\circ C,\ 15{,}000\ \text{பவு/ச.அ}} -(CH_2-CH_2)-n \text{ (Polyethylene)}$$

எத்திலீன் — பாலி எத்திலீன், n = 600–1000

(ii) $$CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} \xrightarrow{\text{பெர் ஆக்சைடுகள்}} -(CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-)n$$

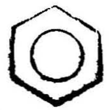
வைனைல் குளோரைடு (Vinyl chloride) — பாலி வைனைல் குளோரைடு poly vinyl chloride (pvc)

வைனைல் குளோரைடு போன்ற பலவகை வைனைல் ஒருபடிச் சேர்மங்களை (Vinyl monomers) மேற்கண்டவாறு பலபடி ஆக்கி (Polymerise) ஒத்திசைவான வைனைல் பாலிமர்களைப் (Vinyl Polymers) பெறலாம். இப் பாலிமர்கள் பலவகைப்பட்ட பிளாஸ்டிக்குகளைப் (Flastics) பெரும் தொழில் சார்ந்த அளவில் தயாரிப்பதற்கான மூலப்பொருள்களாக அமைகின்றன. அட்டவணை 10·3-ல் தரப்பட்டுள்ள விவரங்கள் இதை விளக்குவதாகும்.

அட்டவணை 10.3

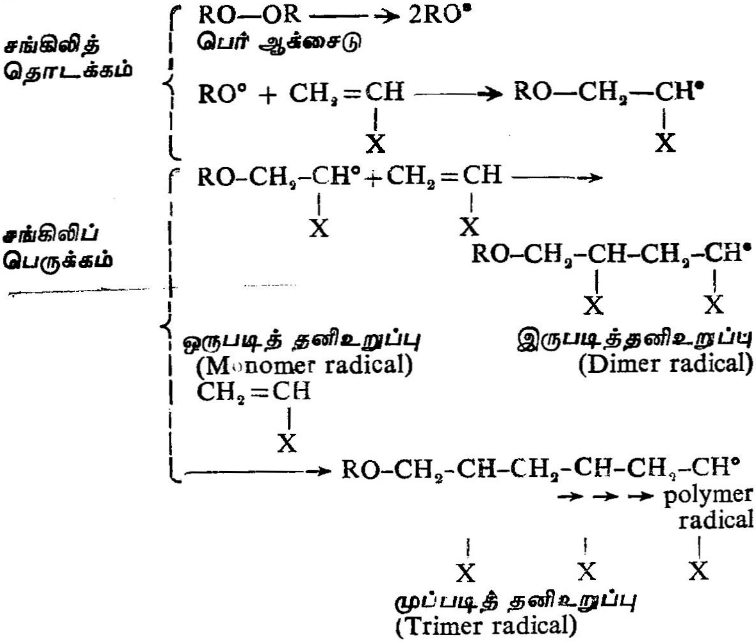
வைனைல் பலபடி ஆக்கங்களிலிருந்து (Vinyl Polymerisation) பெறப்படும் சில பிளாஸ்டிக்குகள்.

$$n\,CH_2 = \underset{X}{\overset{R}{C}} \xrightarrow{\text{பெர் ஆக்சைடுகள்}} -(CH_2-\underset{X}{\overset{R}{C}}-)_n-$$

R	X	பாலிமேர்	பயன்கள்
H	Cl	பாலிவைனைல் குளோரைடு (PVC)	ரப்பர் மாற்றுப் பொருள் (Rubber Substitute), மெருகெண்ணெய் (lacquers)
H	ON	பாலிவைனைல் சயனைடு[1] (polyvinyl cyanide) அல்லது பாலி அக்ரைலோ நைட்ரைல் (polyacrylonitrile)	துணிவகைகள் (Fabrics) ஆடைகள்
H		பாலிஸ்டைரீன் (polystyrene)	மின் பாயாமல் காப்பவைகள் (Electrtcal insulators) முதலியன.
H	$-O-CO-CH_3$	பாலிவைனைல் அசெட்டேட் (Polyvinyl acetate)	பிளாஸ்டிக் ஷீட்டுகள் (plastic sheets), ஃபில்முகள் (films) முதலியன.
CH_3	$-COOCH_3$	பாலிமீதைல் மெத்தாகிரிலேட்[2] (Polymethyl methacrylate)	பளிங்கு போன்ற ஒளி ஊடுருவக்கூடிய (Transparent) ஷீட்டுகள் குழாய்கள் மற்றும் வார்ப்படச் சாமான்கள் (molded objects)
Cl	Cl	பாலிவைனைலிடின் குளோரைடு (Polyvinylidine chloride)	சீட்கவர்கள் (Seat covers) கட்டுமான இடை நிரப்புப் பொருள்கள் (packing materials) முதலியன,

1 ஆர்லான் (Orlon)
2 லூசைட் (Lucite) அல்லது பிளெக்சிகிளாஸ் (Plexiglass)

இயங்கு முறை :



இறுதியில், இரண்டு தனி உறுப்புகள் இணைந்தோ (Radical Coupling) அல்லது சீர்மையற்றுச் சிதைவுற்றோ (Radical Disproportionation) சங்கிலித் தொடர் வழக்கம் போலவே முடிவுபெறும்.

11. அமைப்பு மாற்ற வினைகள்
(Rearrangement Reactions)

அமைப்பு மாற்ற வினைகளில் ஒரு தொகுதியானது அதே மூலக்கூறின் ஓர் அணுவிலிருந்து மற்றோர் அணுவிற்குப் புலம் பெயர்கிறது (Migrate). வினை முடிவில் இதன் விளைவாக, வினைபடும் மூலக்கூறில் முதலில் இருந்த அணுக்களின் வரிசை முறையில் (Sequence of atoms) ஒரு மாற்றமேற்படுகிறது. கீழுள்ளவாறு, பொது நிலையாக, இதைக் குறிப்பிடலாம்.

$$\begin{matrix} Z & & & & & & Z \\ | & & & & & & | \\ A & - & B & \longrightarrow & A & - & B \end{matrix}$$

அணு A-வைக் குழுப்பெயர்ச்சியின் தோற்றுவாய் (Migration Origin) என்றும், அணு B-யைக் குழுப்பெயர்ச்சியின் முடிவிடம் (Migraion Terminus) என்றும் வழங்கலாம்.

S_N^1 வினைகள் மற்றும் ஃப்ரீடல்-கிராஃப்ட் வினைகள் (Friedel-Crafts Reactions) போன்றவற்றின் கீழ் அமைப்புமாற்ற வினைகளை நாம் ஏற்கெனவே அறிந்து இருக்கிறோம். வினைகளின்போது அமைப்பு மாற்றங்கள் நிகழ்வது சில சமயங்களில் வேதியியலர்க்கு ஒரு நற்பேறு ஆகும். சான்றாக, பெறுவதற்கு மிகக்கடினமான, சுற்றுப்பாதைகளால் மட்டுமே அடையக்கூடிய, பல கரிமச் சேர்மங்கள் அமைப்பு மாற்ற வினைகளின் மூலம் எளிதில் பெறப் பட்டிருக்கின்றன.

முக்கிய அமைப்பு மாற்ற வினைகளைக் கீழ்க்காணும் தலைப்புகளின்கீழ் வகைப்படுத்தலாம் :

I. எலெக்ட்ரான் பற்றாக்குறையுடைய கார்பனால் விளையும் அமைப்பு மாற்றங்கள் : கார்போனியம் அயனி அமைப்பு மாற்றங்கள் (Rearrangements involving electron deficient carbon systems : Carbonium ion Rearrangements)

II. எலெக்ட்ரான் பற்றாக்குறையுடைய நைட்ரஜனால் விளையும் அமைப்பு மாற்றங்கள் (Rearrangements involving electron-deficient Nitrogen systems)

III. எலெக்ட்ரான் பற்றுக்குறையுடைய ஆக்ஸிஜனுடன் விளையும் அமைப்பு மாற்றங்கள் (Rearrangements involving electron-deficient Oxygen Systems)

IV. எலெக்ட்ரான் மிகையாய் உள்ள அமைப்புகளின் அமைப்பு மாற்றங்கள் (Rearrangements of electron-rich systems).

V. அல்லைலிக் அமைப்பு மாற்றங்கள் (Allylic Rearrangements)

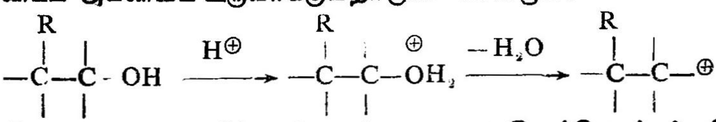
VI. அரோமேட்டிக் கரு நிலைகளை நோக்கி நிகழும் அமைப்பு மாற்றங்கள் (Rearrangements to an Aromatic Nucleus)

VII. மற்றவகை அமைப்பு மாற்றங்கள் (other rearrangements)

I. கார்போனியம் அயனி அமைப்பு மாற்றங்கள் (Carbonium Ion Rearrangements)

இயங்கு முறை :

இவ்வகை அமைப்புமாற்றங்களின் முதற்படி ஒரு கார்போனியம் அயனியை உருவாக்குவதாகும். சான்றாக :



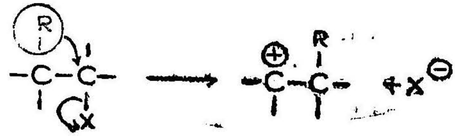
இரண்டாவது படியில்தான் உண்மையான இடம்பெயர்தல் நிகழ்கிறது ; எலெக்ட்ரான் பற்றுக்குறையுள்ள கார்பனுக்கு அண்டைக் கார்பனிலிருந்து ஒரு R தொகுதி அதனுடைய எலெக்ட்ரான் இணையோடு புலம் பெயர்கிறது.



இவ்வித இடப்பெயர்ச்சியை விட்மூர் 1, 2-பெயர்வு (whitmore 1, 2-shift) எனச் சிலர் வழங்குவர்.

R தொகுதி புலம் பெயர்ந்ததை அடுத்து அதன் தோற்றுவாயக் கார்பன் எலெக்ட்ரான் பற்றுக்குறையுடைய கார்போனியம் அயனியாக மாற்றப்படுகிறது. இயங்கு முறையின் மூன்றாவது படியில் இக் கார்போனியம் அயனி வினை ஊடகத்தில் கிடைக்கும் ஒரு கருக்கவர் வினைப்பொருளுடன் சேர்ந்தாவது அல்லது அதனின் ஒரு புரோட்டானை நீக்கம் செய்தாவது அதன் எண்மத்தை (octet) நிறைவு செய்து கொள்கிறது.

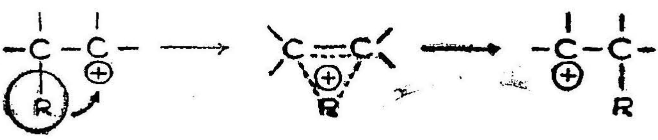
இம் மூன்று படிகளும் தனித்தனியே நிகழவேண்டுமென்ற அவசியமில்லை. பல வினைகளின்போது, இரண்டு அல்லது மூன்று படிகளுமே ஒருங்கிணைந்ததாகச் செயல்படலாம். சான்றாக, கீழுள்ள வாறு, R தொகுதி புலம் பெயரும் அதே நேரத்தில், X தொகுதியும் விலக அது வகை செய்கிறது.



ஓரிணைய, ஈரிணைய மற்றும் மூவிணையக் கார்போனியம் அயனி களுக்கிடையேயுள்ள திண்மை வேறுபாடுதான், இவ்வகை அமைப்பு மாற்றங்கள் நிகழ்வதற்கு முக்கிய காரணமாகும். இதற்கொப்ப, இவ் வமைப்பு மாற்றங்களின் இயக்கத்திசை பொதுவாக 1°⟶2°⟶3° என்றிருக்கிறது. நியோ பென்டைல் (neopentyl) மற்றும் 'நார் போர்னைல்' (nor bornyl) அமைப்புகள் குறிப்பாக இவ்வகை அமைப்பு மாற்றங்களில் மிகவும் எளிதில் ஈடுபடுகின்றன.

இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலை (Transition State)

கார்போனியம் அயனி அமைப்பு மாற்ற வினைகளின் இடை நிலைத் தன்மை மாறுநிலையைப் பொதுவாக, கீழுள்ளவாறு சித்தி ரிக்கலாம்:



Transition State

அமைப்பு மாற்றத்தின்போது குறிப்பிட்ட மூலக்கூறை விட்டு R தொகுதி எப்பொழுதும் அகலுவதில்லை என்பதைக் காணலாம். அதாவது, கார்போனியம் அயனி 1. 2 குழுப்பெயர்ச்சி ஒரு மூலக் கூறு உட்சார்ந்த (intramolecular) வினையாகும். இதற்குச் சார் பான ஆதாரங்கள் மூலக்கூறு மீறும் சோதனைகள் (crossover experiments) மூலம் பெறப்பட்டிருக்கின்றன. மேலும், ஒலி சுழற்றும் திறன் கொண்ட சமச்சீர்மையற்ற (asymmetric) R தொகுதியைக் கொண்டு அமைப்பு மாற்ற வினையை நிகழ்த்தினால் கிடைக்கும் விளைவுப்பொருளில் R தொகுதியில் உருவமைப்பு மாறாமல்

(retention of configuration) அப்படியே இருக்கிறது. மூலக்கூறுகள் இடைப்பட்ட அல்லது மூலக்கூறுகள் கலப்பு (intermolecular) வினையாக இருந்திருந்தால் R தொகுதியின் உருவமைப்பில் மாற்ற மேற்பட்டு விளைவுப்பொருளாக ஒரு சுழிமாய் கலவையே (racemic mixture) பெரிதும் விளைந்திருக்கும்.

முக்கிய வினைகள்

1. பினக்கோல் - பினக்கோலோன் அமைப்பு மாற்றம் (Pinacol-Pinacolone Rearrangement)

அடுத்தடுத்து இருஹைடிராக்சில் தொகுதிகளையுடைய ஆல்க கால்களை (vicinal diols) அமிலங்களின் முன்னிலையில் வினைப் படுத்தினல் அவை ஆல்டிஹைடுகள் அல்லது கீட்டோன்களாக அமைப்பு மாற்றமடைகின்றன:

$$R_1-\underset{R_2}{\overset{OH}{C}}-\underset{R_3}{\overset{OH}{C}}-R_4 \xrightarrow{H^{\ominus}} R_1-\overset{O}{C}-\underset{R_2}{\overset{R_4}{C}}-R_3 \quad +H_2O$$

R = alkyl, aryl or hydrogen

பினக்கோல் - பினக்கோலோன் அமைப்பு மாற்றம் என இவ் வினை வழங்கப்படுகிறது. பினக்கோல் (pinacol) என்றதோர் அடுத்தடுத்த ஈரால்ககால் அமிலங்களின் முன்னிலையில் எளிதில் இவ்வகை மாதிரிக்குரிய அமைப்பு மாற்றத்தை அடைந்து பினக் கோலோன் (pinacolone) என்ற கீட்டோனைக் கொடுப்பதாலேயே இவ் வினை இப் பெயர் பெற்றதுபோலும்.

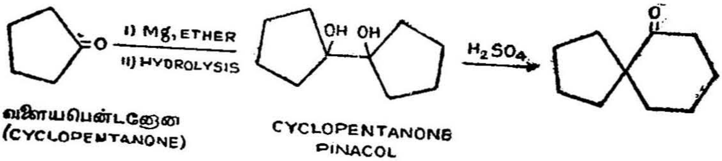
$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-CH_3 \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3+H_2O$$

பினக்கோல் பினக்கோலோன்

R தொகுதி ஆல்கைலாகவோ, ஆரைலாகவோ அல்லது ஹைடிரஜனகவோகூட இருக்கலாம். ஆனல், இரண்டு கார்பன் களின் மீதும் குறைந்தது ஓர் ஆல்கைல் அல்லது ஆரைல் தொகுதி யாவது இருத்தல் அவசியம். மூன்று பதிலீடுகள் அல்லது நான்கு பதிலீடுகள் கொண்ட கிளைக் கால்களே (tri and tetra snbstituted glycols) பெரிதும் தாங்கி மூலக் கூறுகளாக இவ் வினையில் பயன்படு கின்றன.

இவ் வமைப்புமாற்றத்தின் மூலம் கிடைக்கும் விளைவுப் பொருள்கள் கிளையதிகமுள்ளனவாகவும் (highly branched) வேறு முறைகளில் எளிதில் பெற முடியாதனவாகவும் இருத்தலால், இவ்

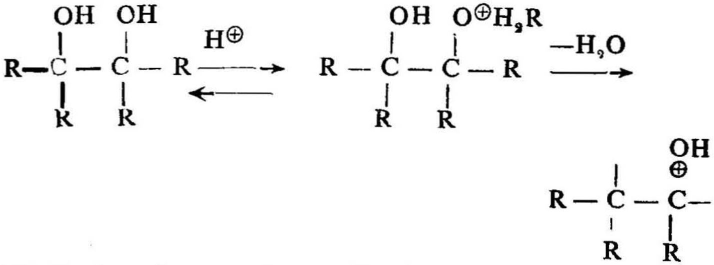
வினை கரிமச் சேர்மங்களைத் தொகுப்பு முறையில் தயாரிக்க மிகவும் பயனுள்ளதொன்றாகும். சான்றாக, வளையப் பென்டனோனிலிருந்து கீழ்க்காணும் 'ஸ்பைரோ' (spiro) சேர்மத்தை இவ் வினைமூலம் எளிதில் பெறலாம் :



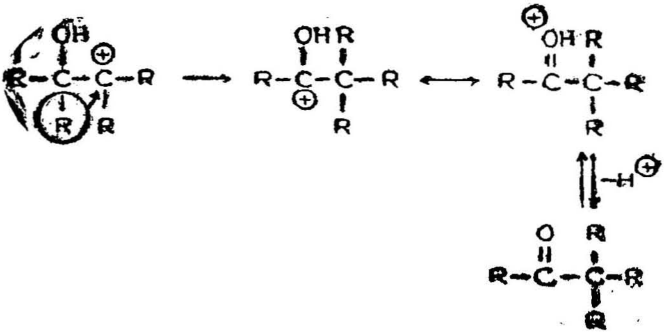
கீட்டோன்களை மெக்னீசியம் போன்ற இரு கூடுகை எண்ணுள்ள (Bivalent) உலோகங்களைக் கொண்டு நீரற்ற (Anhydrous) சூழ்நிலையில் ஒடுக்கி, இவ்வகை வினைகளுக்குத் தேவையான பினாக் கோல்களைப் பெறலாம்.

இயங்குமுறை:

(1) முதற்படி - கார்போனியம் அயனி உருவாக்கம்

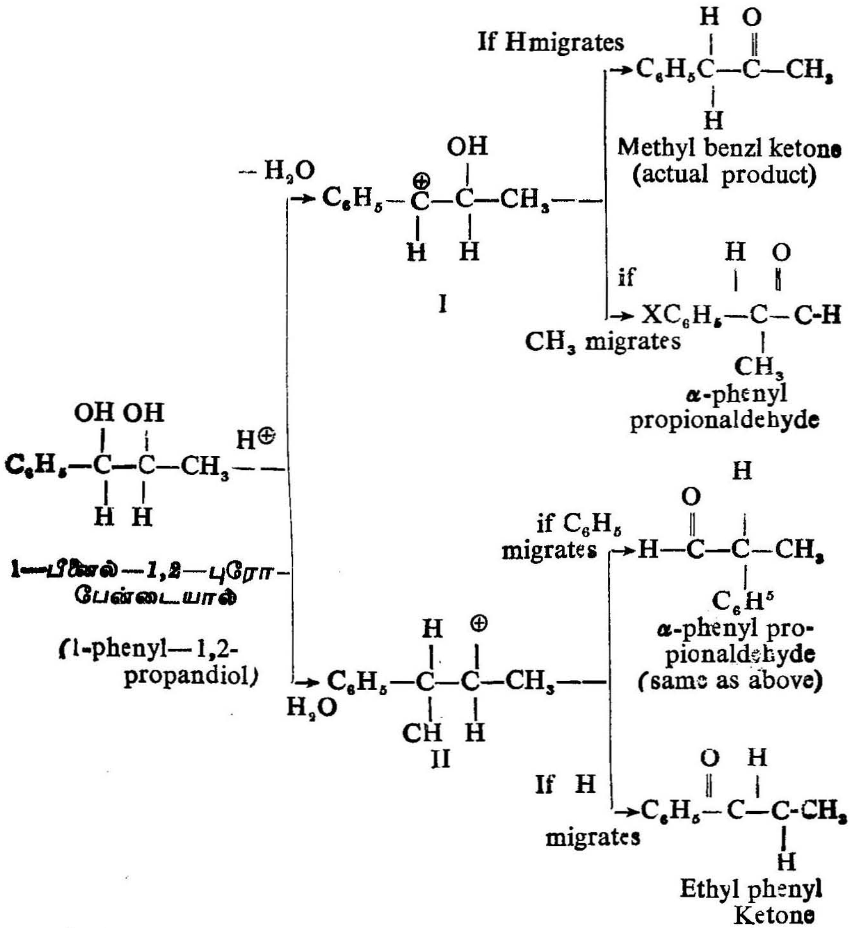


(2) இரண்டாம் படி 1, 2 புடைபெயர்வு மற்றும் புரோட்டான் நீக்கம்



ஹைடிராக்சைல் (OH) தொகுதியை ஏந்தியுள்ள இரண்டு கார்பன்களோடும் இணைக்கப்பட்டுள்ள R தொகுதிகள் வெவ்

வேறாக இருந்தால், கீழுள்ள எடுத்துக்காட்டிலுள்ளது போன்று ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட அமைப்பு மாற்ற மடைந்த விளைவுப் பொருள்கள் கிடைக்க வாய்ப்பிருக்கிறது. இருப்பினும் இங்கும் முதற்படியில் எந்த OH தொகுதி அதிக வாய்ப்புடன் இழக்கப் படும், மற்றும் இரண்டாவது படியில் எந்த R தொகுதி அதிக வாய்ப்புடன் 1,2 புடைபெயர்வு பெறும் என்ற இரு குணகங்களையும் பொறுத்து ஒரே ஒரு விளைவுப்பொருள்தான் முக்கியமாகக் கிடைக் கிறது.



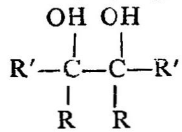
விளக்கம்: முதற்படியில் இரண்டு கார்போனியம் அயனிகள் (I aud II) உருவாக வாய்ப்பிருக்கிறது. இவ் விரண்டில் சரிநிலையச்

கார்போனியம் அயனி II ஐவிட பென்சைல் கார்போனியம் அயனியான I திண்மை மிகுந்ததாகையால் இக் கார்போனியம் அயனி கிடைக்கும் வகையிலேயே முதற்படியில் OH தொகுதி இழக்கப் படுகிறது. இரண்டாவது படியில் ஹைட்ரஜன் புலம் பெயருமா, மீதைல் தொகுதி புலம் பெயருமா என்பது இரண்டில் எது ஒப்பு நோக்காக அதிகப் புலம் பெயர்வு இயற்கைப் பாங்கு (Migratory aptitude) கொண்டது என்பதைப் பொறுத்ததாகும். பொதுவாக, தொகுதிகளின் புலம் பெயர்வு இயற்கைப்பாங்கு கீழ்க்காணும் வரிசைமுறையில்,

ஆரைல் > ஹைட்ரஜன் > ஆல்கைல்
(Aryl > H > Alkyl)

இருப்பதால் ஹைட்ரஜன் புலம் பெயர்ந்து மீதைல் பென்சைல் கீட்டோன் (methylbenzyl ketone) விளைவுப் பொருளாகக் கிட்டுகிறது.

புலம் பெயர்வு இயற்கைப்பாங்கு (Migratory Aptitude) : பினக்கோல் பினக்கோலோன் அமைப்பு மாற்ற வினையில், தொகுதிகளின் உள்ளார்ந்த புலம் பெயர்வு இயற்கைப் பாங்குகளை, வகை தாங்கி மூலக்கூறு

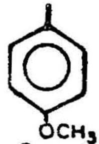
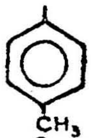
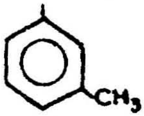
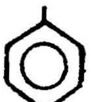
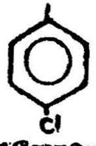
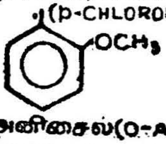


களைப் பயன்படுத்திக் கண்டறியலாம்.

ஏனெனில், இவற்றிலுள்ள இரண்டு OH தொகுதிகளில் எது விலகினாலும் அதே கார்போனியம் அயனிதான் கிடைக்குமாதலால் R, R′, ஆகியவற்றின் புலம் பெயர்வு இயற்கைப் பாங்குகளை நேரிடையாக ஒப்பிட இயலும். இவ்வகை ஆய்வுகளின் மூலம் ஆரைல் > ஹைட்ரஜன் > ஆல்கைல் வரிசைமுறை பொதுவாகச் செயல்படுவதாகக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது. உபயோகமான தொரு பொதுமுறை எனினும் இதற்குப் பல விதி விலக்குகளும் உள்ளன.

ஆரைல் தொகுதிகளுக்குள், பாரா மற்றும் மெடா (para and meta) நிலைகளில் எலெக்ட்ரான் வழங்கும் தொகுதிகள் இருப்பின் இவற்றின் புலம் பெயர்வு இயற்கைப் பாங்கு அதிகரிக்கிறது; ஆனால், அதே தொகுதிகள் ஆர்தோ நிலைகளில் (Ortho positions) இருந்தால் இவ்வியல்பைக் குறைவுறச் செய்கின்றன. மாறாக, எலெக்ட்ரான் ஈர்க்கும் தொகுதிகள் எந்நிலையிலும் ஆரைல் தொகுதிகளின் புலம்பெயர்வு இயற்கைப் பாங்கைக் குறைக்கின்றன. அட்டவணை 11·1-ல் உள்ள சில ஒப்புமான மதிப்பீடுகள் இதை விளக்குவனவாகும்.

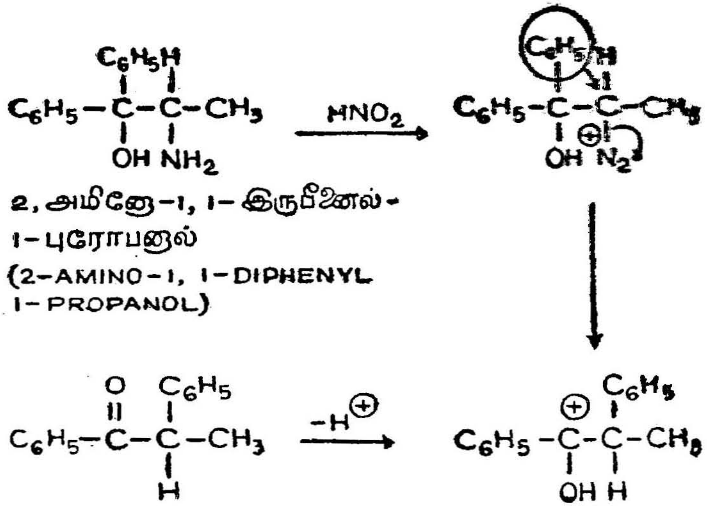
அட்டவணை 11.1

தொகுதி (GROUP)	ஒப்புமான புலம்பெயர்வு இயற்கைப்பாங்கு மதிப்பீடுகள் (RELATIVE-MIGRATORY APTITUDES)
 p-அனிசைல் (p-ANISYL)	500
 p-டொலைல் (p-TOLYL)	15·7
 m-டொலைல் (m-TOLYL)	1·95
 பீனைல் (PHENYL)	1·00
 p-குளோரோபீனைல் (p-CHLOROPHENYL)	0·7
 o-அனிசைல் (o-ANISYL)	0·3

தொடர்புள்ள மற்ற அமைப்பு மாற்றங்கள் (Related Rearrangements) : பினக்கோல் - பினக்கோலோன் இயங்கு முறையைக் கூர்ந்து நோக்கின், ஹைடிராக்சைல் தொகுதியை ஏந்தியுள்ள கார்பனுக்கு அண்டைக் கார்பனில் நேர்மின் சுமையானது (+ ve

charge), OH தொகுதியொன்று விலகுவதால் மட்டுமன்றி, வேறு வழிகளில் உருவாக வகை இருப்பினும், இவ்வமைப்பு மாற்றம் செயல்படும் என்பதைக் காணலாம். சான்றாக, நைட்ரஸ் அமிலத்தின் (nitrous acid) முன்னிலையில் β-அமினோ ஆல்க கால்கள் (β-amino alcohols) பினக்கோல்-பினக்கோலோன் வகை அமைப்பு மாற்றம் அடைகின்றன.

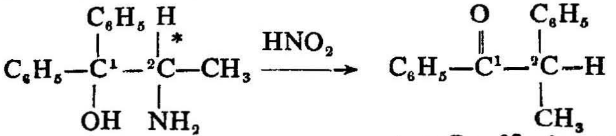
எடுத்துக்காட்டு :



பாதரச ஆக்சைடு (mercuric oxide) முன்னிலையில் அயோடோ ஹைட்ரின்களும் (iodohydrins) இத்தகைய அமைப்பு மாற்றங்களை அடைகின்றன. இவற்றைச் 'செமிபினக்கோல்' (Semipinacol) அமைப்பு மாற்றங்கள் என வழங்குவர். இவை தவிர, வினையின் போது 1, 2 சரால்ககால்களால் மாறக்கூடிய ஈபாக்சைடுகள் (epoxides) போன்ற சேர்மங்களும் பினக்கோல் - பினக்கோலான் வகை அமைப்பு மாற்றமடைகின்றன.

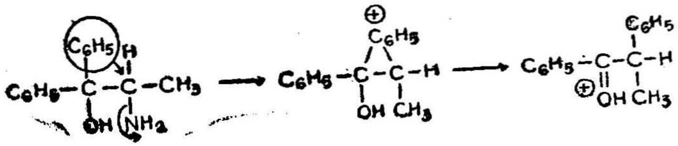
முப்பரிமாணப் போக்கு (Stereochemical course) 1, 2 புடை பெயர்வுகளின் பொதுவான தன்மைக்கேற்ப இடம்பெயரும் தொகுதியில் இங்கும் உருவமைப்பு மாற்றமேதும் ஏற்படுவதில்லை. பினக்கோல் - பினக்கோலோன் அமைப்பு மாற்ற வினையின் முப்பரிமாணப் போக்கிலுள்ள மற்றோர் அம்சத்தையும், அதாவது தொகுதிப் பெயர்ச்சியின் முடிவிடத்தில் (migration terminus) முப்பரிமாண நிலையில் என்ன மாற்றமேற்படும் என்பதையும் இங்கு ஆய்வோம். நாம் ஏற்கெனவே பயின்ற 2-அமினோ-1, 1-இருபீனைல்-1-புரோபனலின் 'செமி பினக்கோல்' அமைப்பு மாற்ற

வினையையே இதற்கும் பயன்படுத்தலாம். ஒளிச் சுழற்சித்திறன் கொண்ட 2-அமினோ-1, 1-இருபீனைல்-1-புரோபனாலை நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிய வைத்தால், உருவமைப்புத் தலைகீழாக்கப் பட்ட (inverted configuration) 1, 2-இருபீனைல்-1-புரோபனோன் (1, 2 dipnenyl-1-propanone) வினைவுப் பொருளாகக் கிடைக்கிறது.)



1, 2-இருபீனைல்-1-புரோபனோன்
(கார்பன்-2-ன் உருவமைப்பு
தலைகீழாக்கப்பட்டிருக்கிறது.

இவ்விதம் குழுப்பெயர்ச்சியின் முடிவிடத்தில் உருவமைப்பு எதிர்மாறுக்கப்பட்ட வினைவுப் பொருள் கிடைக்க வேண்டுமாயின், இடம் பெயரும் பீனைல் தொகுதியானது, கீழுள்ளவாறு, கார்பன் 2ஐ அதன் பின்புறமாகத்தான் தாக்கி (back side attack) வினை புரிந்திருக்க வேண்டும் என்பது கண்கூடு :

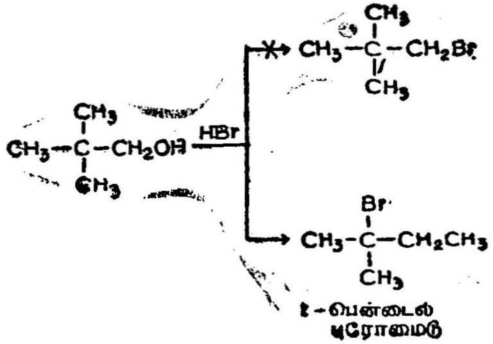


இவ்வகை ஆய்வுகள் பலவற்றின் வாயிலாக. 1,2-புடைப் பெயர்வு வினைகள் எல்லாவற்றிலுமே, குழுப்பெயர்ச்சியின் முடிவிடத்தில் (migration terminus) உருவமைப்பு எதிர்மாறுக்கப் படுகிறது எனக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது.

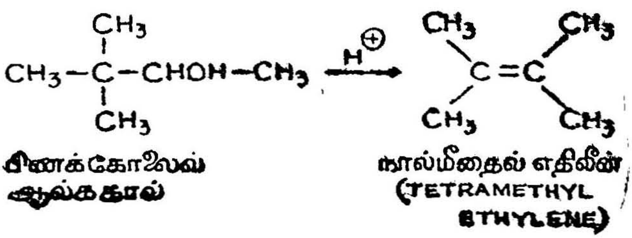
2. வேக்னர்-மீர்வைன் அமைப்பு மாற்றங்கள் (wagner–Meerwein Rearrangements.)

ஆல்ககால்கள், HBr போன்ற அமிலங்களின் முன்னிலையில் பதிலீட்டு வினையில் ஈடுபட்டு ஆல்கைல் புரோமைடையாவது அல்லது நீக்கல் வினையில் ஈடுபட்டு ஆல்கீன்களையாவது பொது வாகத் தருமென நாம் அறிவோம். மாறாக, β-கார்பன் மீது இரண்டு அல்லது மூன்று ஆல்கைல் அல்லது ஆரைல் தொகுதிகளைக் கொண்ட ஆல்ககால்கள் அமிலங்களின் முன்னிலையில் அமைப்பு மாற்றமடைகின்றன. சான்றாக, நியோபென்டைல் ஆல்ககாலை (neopentyl alcohol) HBr உடன் வினையாற்ற வைத்தால் இயல் பான பதிலீட்டு வினைவுப் பொருளான நியோபென்டைல் புரோமைடுக்குப் (neopentyl bromide) பதிலாக, அமைப்பு மாற்றத்

தால் விளையும் t-பென்டைல் புரோமைடு (t-pentyl bromide) தான் கிடைக்கிறது.

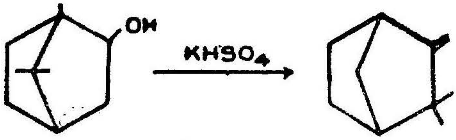


இதேபோன்று, பினக்கோலைல் ஆல்ககாலை (pinacolyl alcohol) அமிலங்கள் முன்னிலையில் நீர் நீக்கமடையச் செய்தால், அமைப்பு மாற்றமுற்ற ஆல்கீனே விளைகிறது.



பொதுப்படையாக, இவ்வகை அமைப்பு மாற்றங்களை வேக்னர் மீர்வைன் அமைப்பு மாற்றங்கள் (wagner-Meerwein rearrangements) என வழங்குவர்.

சரித்திர ரீதியாக, வேக்னர்-மீர்வைன் அமைப்பு மாற்றங்கள் முதன் முதலாக இருவளைய டெர்பீன்களில் (bicyclic terpenes) தான் கண்டறியப்பட்டது. எடுத்துக்காட்டாக, ஐசோபோர்னியாலை (isoborneol) $KHSO_4$ போன்ற அமில வினைப்பான்களோடு வினை புரிய வைத்தால் அமைப்பு மாற்றமுற்ற கேம்ப்பீன் (Camphene) என்ற ஆல்கீனே விளைகிறது.

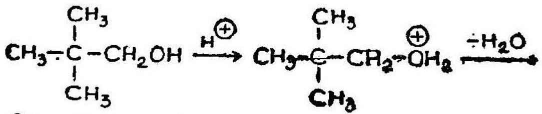


ஐசோபோர்னியால் (ISOBORNEOL) கேம்ப்பீன் (CAMPHENE)

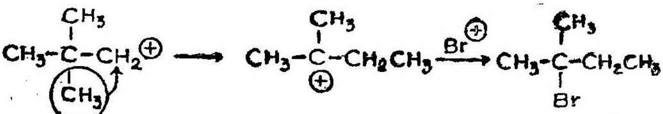
இதுபோன்ற அமைப்பு மாற்றங்களை இருவளைய டெர்பீன் வேதியியலில் (bicyclic terpene chemistry) சர்வ சாதாரணமாகக் காணலாம்.

இயங்கு முறை :

(i) **வளையமற்ற அமைப்புகள் :** (Acyclic systems)

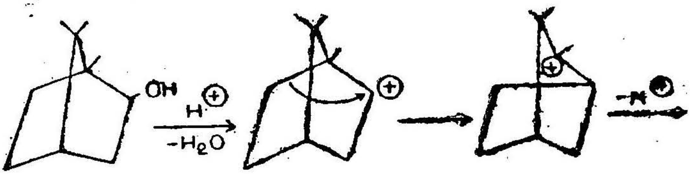


நியோபென்டைல் ஆல்ககால்

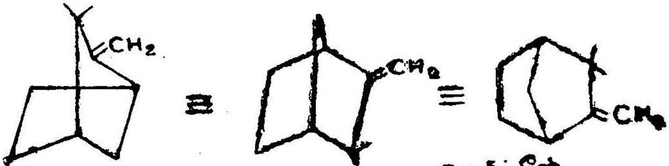


t-பென்டைல் புரோமைடு

(ii) **வளைய அமைப்புகள்** (Cyclic Systems) :



ஐசோபோர்னியால் (ISOBORNEOL)



கேம்ப்பீன் (CAMPHENE)

திண்மை மிகுந்த கார்போனியம் அயனி பெறப்படும் திசையில் அமைப்பு மாற்றம் இயங்குவதைக் காணலாம்.

3. **பென்சில்—பென்சீலிக் அமில அமைப்பு மாற்றங்கள்** (Benzil Benzilic Acid Raarrangements)

ஹைடிராக்சைடு ($OH^{\ominus}$) போன்ற காரவினைப்பான்கள் முன்னிலையில், α-இருகீட்டோன்கள் (α-diketones) α-ஹைடிராக்சி அமிலங்களாக அமைப்பு மாற்றமுறுகின்றன :

$$Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Ar' \xrightarrow{OH^{\ominus}} Ar-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{Ar'}{|}}{C}}-COO^{\ominus}$$

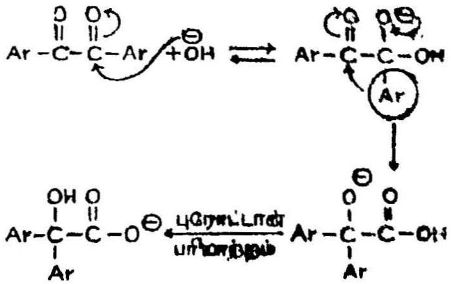
பென்சில் — பென்சீலிக் அமில அமைப்பு மாற்றமெனப்படும் இவ் வினை இப் பெயரை, பென்சில் என்ற α-இருகீட்டோன் எளிதில் இவ்வகை மாதிரிக்குரிய அமைப்பு மாற்றத்தை அடைந்து பென்சீலிக் அமிலம் என்ற α-ஹைடிராக்சி அமிலத்தைக் கொடுப்பதாலேயே பெற்றிருக்க வேண்டும்.

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \xrightarrow[\text{Reflux}]{\text{KOH, ethanol}} C_6H_5-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-COOH$$

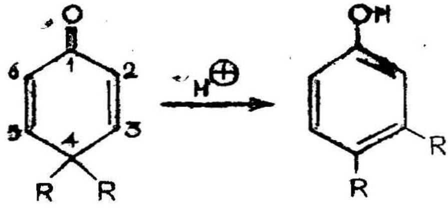
பென்சில் (Benzil) — பென்சீலிக் அமிலம் (Benzillc acid)

இவ் வினை ஆரைல் α-இருகீட்டோன்களின் தனிச்சிறப்பானவொன்று எனப் பொதுவாகக் கருதப்பட்டாலும், அலிபேட்டிக் α-இருகீட்டோன்களும் இவ் வினையில் ஈடுபட வல்லவை. ஆனால், இவற்றின் α-ஹைடிரஜன்கள் ஆல்டால் குறுக்கம் (aldol condensation) போன்ற இதரவகை வினைகளில் ஈடுபட்டு அமைப்பு மாற்ற வினையின் பலனை வெகுவாகக் குறைக்கும்.

இயங்குமுறை : இவ் வினைக்குக் கீழ்க்காணும் இயங்குமுறை செயல்படுவதாகக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது.

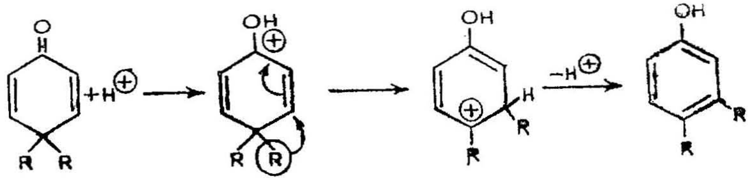


4. டையினோன்-பீனால் அமைப்பு மாற்றம் (Dienone-phenol Rcarrangement)



டையினோன் (Dienone) பீனால் (Phenol)

நிலை நான்கில் (4-position) இரண்டு ஆல்கைல் தொகுதிகளை ஏற்றிருக்கும் வளைய ஹெக்சாடையினோன்களை (cyclohexadienone) அமிலங்களின் முன்னிலையில் வினைப்படுத்தினால் மேலுள்ளவாறு பீனால்களாக அமைப்பு மாற்றமுறுகின்றன. டையினோன்-பீனால் அமைப்பு மாற்றமெனப்படும் இவ் வினையின் இயங்குமுறை கீழ்வருமாறு :



விளக்கம் : கார்பனைல் ஆக்சிஜன் புரோட்டானேற்றப்படுவதால் விளையும் கார்போனியம் அயனியின் அல்லிலிக் நிலைக்கு (allylic position) நிலை 4-ல் உள்ள R தொகுதிகளுள் ஒன்று புலம்பெயர்கிறது. இவ்விதம் கிடைக்கும் புதிய கார்போனியம் அயனி எளிதில் ஒரு புரோட்டானை விலக்கி அரோமேட்டிக் ஆக்கம் (aromatisation) அடைகிறது. இவ் வரோமேட்டிக் ஆக்கம்தான் டையினோன்-பீனால் அமைப்பு மாற்றம் நடைபெறுவதற்கே இயக்கும் விசையாக அமைகிறது.

II. எலெக்ட்ரான் பற்றுக்குறையுடைய நைட்ரஜனால் விளையும் அமைப்பு மாற்றங்கள் (Rearrangements of electron deficient Nitrogen system)

கார்போனியம் அயனி அமைப்பு மாற்றங்கள் போன்றே, எலெக்ட்ரான் பற்றுக்குறையுடைய நைட்ரஜனிடத்தேயும்

அமைப்பு மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன. இவ்வகை அமைப்பு மாற்றங்களைப் பொதுவாகக் கீழுள்ளவாறு குறிப்பிடலாம்:



ஹாஃப்மன் (Hofmann), லாசன் (Lossen), கர்டியஸ் (curtius), மற்றும் ஸ்மிட் (schmid) ஆகிய அமைப்பு மாற்ற வினைகள் இவ்வகைமாதிரிக்குரிய முக்கிய வினைகளாகும்.

1. ஹாஃப்மன் அமைப்பு மாற்றம் (Hofmann Rearrangement)

நைட்ரஜன்மீது பதிலீட்டுத் தொகுதிகளற்ற அமைடுகள் சோடியம் ஹைப்போபுரோமைட் (sodium hypobromite) முன்னிலையில் அமீன்களாக மாற்றமடைகின்றன :

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow{NaOBr} R-NH_2$$

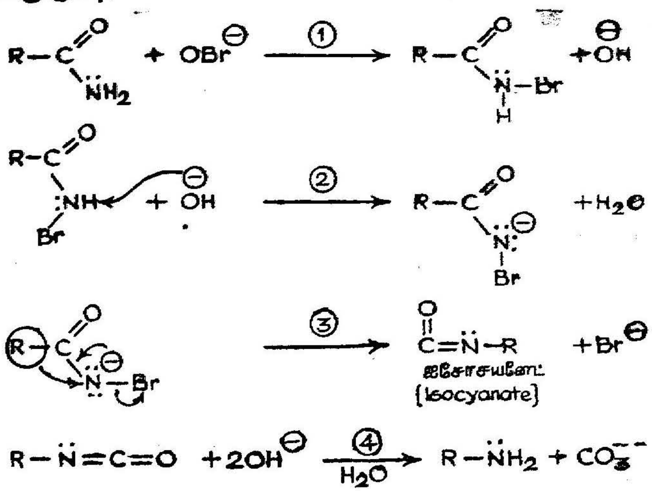
(R = ஆல்கைல் அல்லது ஆரைல்)

ஹாஃப்மன் அமைப்பு மாற்றமென வழங்கப்படும் இவ் வினையின் போது ஒரு கார்பன் இழக்கப்படுவதைக் காணலாம். கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களையும் அவற்றின் வழிப் பொருள்களையும், தொடக்கப்பொருள்களைவிட ஒரு கார்பன் அணு குறைவாக உள்ள அமீன்களாக மாற்ற இவ்வினை பெரிதும் பயன்படுகிறது. குறிப்பாக, நேரிடைப் பதிலீட்டு வினைகள் மூலம் பெறமுடியாத அமீன்களைத் தயாரிக்க இது ஒரு சிறந்த முறையாகும். நியோபென்டைல் அமீனின் (Neopentyl amine) தயாரிப்பு இதற்கொரு சிறந்த சான்றாகும் :

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow{NaOBr} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2NH_2$$

β, β'-இருமீதைல்-பியூட்டிரமைடு (β, β'-Dimethyl butyramide) — நியோபென்டைல் அமீன் (95%) (Neopentylamine)

இயங்கு முறை:



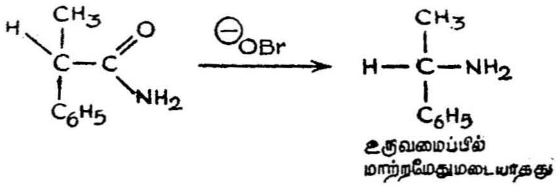
விளக்கம்: இவ் வியங்கு முறையின் முதற்படி அமைடின் ஹேலஜனேற்றமாகும்; இது நன்கு அறியப்பட்ட முரண்பாடேதுமற்ற தொரு வினையே. இரண்டாம் படியில் ஹைடிராக்சைடு அயனி ஒரு புரோட்டானைப் பிரித்தெடுத்துத் தன் வயப்படுத்திக்கொள்கிறது. புரோமின் போன்றதோர் எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி ஆற்றல் மிக்க அணுவின் முன்னிலையில், நைட்ரஜன் மீதுள்ள ஹைடிரஜனின் அமிலத்தன்மை இயல்புக்கு மீறி அதிகமாக இருக்குமாதலால் இப்படியிலும் முரண்பாட்டிற்கிடமேதுமில்லை. மூன்றுவது படியில் தான் உண்மையான அமைப்பு மாற்றம் நிகழ்கிறது. ஹேலைடு அயனி அதன் எலெக்ட்ரான் இணையுடன் பிரிந்து செல்வதால் ஓர் எலெக்ட்ரான் பற்றுக்குறையுடைய நைட்ரஜன் மையம் உண்டாகிறது. R தொகுதி அதன் எலெக்ட்ரான் இணையுடன் புலம் பெயர்வதும், புரோமைடு பிரிவதும் ஒரே நேரத்தில் நிகழ்வதாக இருக்கலாம். ஹாஃப்மன் அமைப்பு மாற்ற வினையில் உண்மையான விளைவுப் பொருள் ஐசோசயனேட் (isocyanate) தான். ஆனால், வெகு அரிதாகவே இதைத் தனித்தெடுத்துப் பிரிக்க இயலும். ஏனெனில், இவ் வினைச் சூழ்நிலையில் இது எளிதில் அமீனாகவும் கார்பனேட் அயனியாகவும் நீராற்பகுப்பு அடைகிறது (படி 4).

இவ் வியங்குமுறைக்கு ஆதாரமாக, N— ஹேலோ அமைடு இடைநிலைப்பொருள்கள் (N-haloamide intermediates) பல தனித்தெடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.[1]

[1] அத்தியாயம் 3-ல் விவரிக்கப்பட்டதை நினைவுகூர்க.

சேணிலை வேதியியல் (Stereochemistry)

மற்ற 1, 2 புடைபெயர்வு வினைகளிலுள்ளது போன்றே, இங்கும் இடம் பெயரும் தொகுதியில் உருவமைப்பில் மாற்றமேதுமின்றி வினை நிகழ்கிறது. சான்றாக, ஒளி சுழற்றும் ஆற்றலுள்ள α-பீனைல் புரோப்பியோனமைடை (α-phenyl propionamide) ஹாஃப்மன் அமைப்பு மாற்ற வினையில் ஈடுபடுத்தினால், உருவமைப்பில் மாற்றமேதுமடையாத ஒளி சுழற்றும் ஆற்றல் கொண்ட α-பீனைல் ஈதைல் அமீன் (α-phenylethyl amines) விளைகிறது.



2. கர்டியஸ் அமைப்பு மாற்றம் (Curtius Rearrangement)

அசைல் ஏஜைடுகளை (acyl azides) வெப்பச் சிதைவுறச் செய்தால் ஐசோசயனேட்டுகள் விளைகின்றன :

$$R—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—N_3 \xrightarrow{\Delta} R—N{=}C{=}O$$

கர்டியஸ் அமைப்பு மாற்ற வினை என வழங்கப்படும் இவ் வினையின் வாயிலாக, நல்ல பலன்களுடன் ஐசோசயனேட்டுகளைப் பெறலாம். அமீன்களை அடையவிரும்பினால் பிறகு தனியாக நீராற்பகுக்கலாம்; அல்லது வினையை நீரகச் சூழ்நிலையில் நிகழ்த்தி நேரிடையாக அமீனைப் பெறலாம். நீருக்குப்பதிலாக ஆல்ககாலைப் பயன்படுத்திக் கார்பமேட்டுகள் (carbamates) அல்லது அசைல் யூரியாக்களை (acyl ureas) இவ் வினை மூலம் பெறலாம். தவிர, இது பரந்த செயற்பரப்புக் கொண்டதொரு வினையுமாகும். அலிபேட்டிக், அரோமேட்டிக், வளைய (alicyclic), மாற்றணுவளைய (heterocyclic), மற்றும் நிறைவுறுக் கார்பாக்சிலிக் அமிலம் எதுவாயினும் ஏஜைடு வழியாக ஐசோசயனேட்டாக மாற்றலாம். அமிலக்குளோரைடுகளைச் சோடியம் ஏஜைடுவுடன் (Sodium azide) வினை புரியவைத்தோ அசைல் ஹைட்ரஜைடுகளை (acyl hydrazides) நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரியவைத்தோ தேவையான ஏஜைடுகளைப் பெறலாம்.

எடுத்துக்காட்டுகள்:

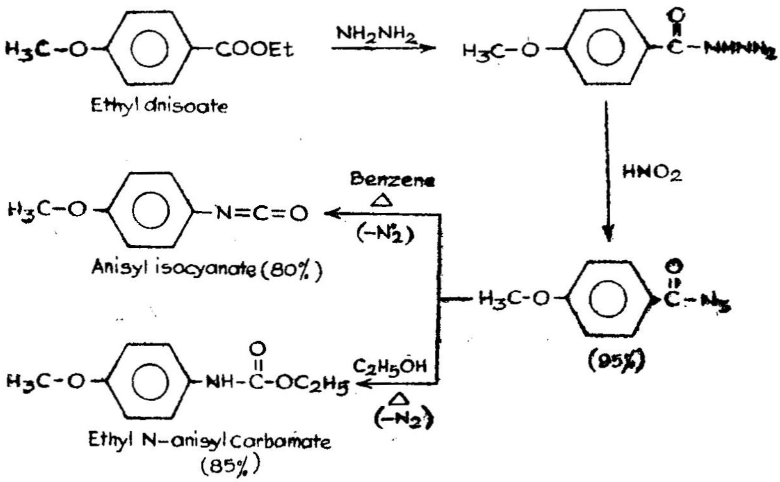
(i) $(CH_3)_2\ CH\ CH_2\ COCl\ NaN_3 \longrightarrow (CH_3)_2\ CH\ CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CN_3$

Isovaleryl chloride

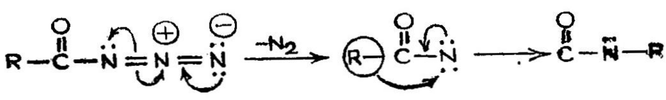
$\downarrow \Delta$

$(CH_3)_2\ CH\ CH_2\ NH_2 \xleftarrow{H_2O} (CH_3)_2\ CH\ CH_2\ -N=C=O$

Isobutylamine (70%)



இயங்கு முறை: இவ் வினையின் இயங்குமுறை, ஹாஃப்மன் அமைப்பு மாற்ற வினையின் இயங்குமுறையைப் போன்றதேயாகும்.



இவ்விரு படிகளும் ஒருங்கிணைந்தும் செயல்படக்கூடும்.

3. லாசன் அமைப்பு மாற்றம் (Lossen Rearrangemnt)

காரங்களின் முன்னிலையில், ஹைட்ராக்சாமிக் அமிலங்களும் (hydroxamic acids) அவற்றின் வழிப்பொருள்களும் ஐசோசயனேட்டாக அமைப்பு மாற்றமடைகின்றன:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHOH \xrightarrow{OH^{\ominus}} R-N=C-O \xrightarrow{H_2O} RNH_2$$

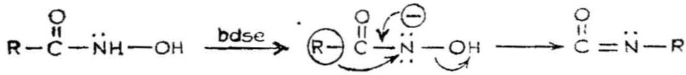
எடுத்துக்காட்டு :

$$C_6H_5CHO \xrightarrow[H_2O_2]{NH_2OH} C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NHOH \xrightarrow[\triangle]{NaOH} C_6H_5NH_2$$

பீனைல் ஹைட்ராக்சாமிக் அமிலம்
[phenyl hydroxamic acid]

லாசன் அமைப்பு மாற்றம் (Lossen rearrangement) எனப்படும் இவ் வினையின் தொடக்க வினைப்பொருளான ஹைட்ராக்சாமிக் அமிலங்களைப் பெறுவது அவ்வளவு எளிதல்லவாகையால், இது ஹாஃப்மன் கர்டியஸ் வினைகளைப் போன்று அவ்வளவாகப் பயனுள்ளதொரு வினையன்று.

இயங்கு முறை : ஹாஃப்மன் அமைப்பு மாற்றத்தில் N-ஹேலோ அமைடு (N haloamide) வினைபடுவது போன்றே, இங்கு ஹைட்ராக்சாமிக் அமிலம் அமைப்பு மாற்றமடைகிறது :



4. ஸ்மிட் வினை (Schmid Reaction)

அடர்கந்தக அமிலத்தின் முன்னிலையில், ஹைட்ரஜாயிக் (hydrazoic) அமிலத்திற்கும், கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் மற்றும் கீட்டோன்களுக்குமிடையே நிகழும் வினைகளே ஸ்மிட் அமைப்பு மாற்றங்கள் (Schmid rearrangments) எனப்படுகின்றன :

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + N_3H \xrightarrow{H^{\oplus}} R-N=C=O \xrightarrow{H_2O} R\,NH_2$$

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R' + N_3H \xrightarrow{H^{\oplus}} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NHR'$$

N-பதிலீடு கொண்ட அமைடு

கீட்டோன்களை N-பதிலீடு கொண்ட அமைடுகளாக (N-substituted amides) மாற்ற இவ் வினை ஒரு வழிவகையாகும்.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

$$CH_3-(CH_2)_4-COOH + HN_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3\,(CH_2)_4\,NH_2 \quad (75\%)$$

ஹெக்சனாயிக் அமிலம் (Hexanoic acid) → n-பென்டைல் அமீன் (n-pentylamine)

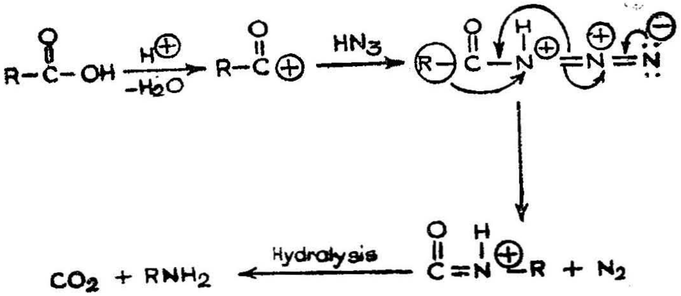
$$C_6H_5-C-CH_3 + HN_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3\,CONH\,C_6H_5 \quad (77\%)$$

அசெட்டோபீனோன் (Acetophenone) → அசெட்டனிலைடு (Acetanilide)

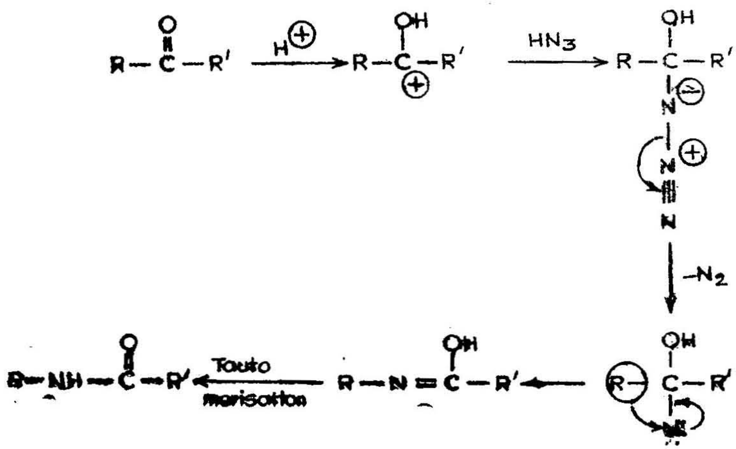
ஷ்மிட் வினைமூலம் ஒரே படியில் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களிலிருந்து அமீன்களைப் பெறலாமாதலால், வினைச்சூழ்நிலை சற்றே தீவிரமாக இருப்பினும், ஹாஃப்மன் மற்றும் கர்டியஸ் வினைகளைவிட அதிகமாக இது கையாளப்படுகிறது. அன்றியும் பொதுவாக, கணிசமான அளவு அமீன்கள் விளைவுப் பொருள்களாகக் கிடைக்கப் பெறுகின்றன.

இயங்கு முறை:

(i) **கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள்:** கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களுடன் நிகழும் வினையின் இயங்குமுறையில், புரோட்டான் ஏற்றமடைந்த ஓர் ஏஸைடு (protonated azide) அமைப்பு மாற்றமடைகிறது; அமைப்புமாற்ற வழிமுறை கர்டியஸ் வினையினது போன்றதே:



(ii) **கீட்டோன்கள்:** கீட்டோன்களோடு நிகழும் வினையின் இயங்குமுறை பின்வருமாறு:



5. பெக்மான் அமைப்பு மாற்றம் (Backmann Rearrangement)

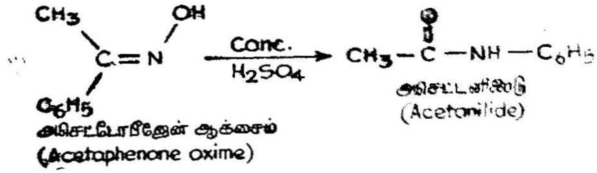
இவ் வினையில் ஆக்சைம்கள் (Oximes), PCl_5 போன்ற அமில வினைப்பான்கள் முன்னிலையில், N–பதிலீடு கொண்ட அமைடுகளாக (N–substituted amides) அமைப்புமாற்ற மடைகின்றன :

$$\underset{\underset{\text{N—OH}}{\|}}{\text{R—C—R}'} \xrightarrow{\text{Pcl}_5} \text{R}'\text{—}\overset{\overset{\text{O}}{\|}}{\text{C}}\text{—NHR}$$

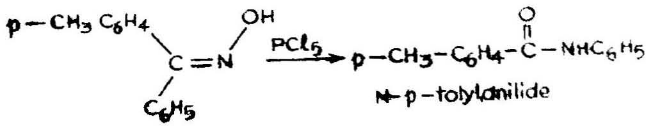
PCl_5 தவிர, அடர்கந்தக அமிலம், பாலிபாஸ்பாரிக் அமிலம் (poly phosphoric acid) போன்றவைகளும் பெக்மான் அமைப்பு மாற்ற வினைப்பான்களாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. பரந்த செயற் பரப்புள்ள இவ்வினையில் R, R' ஆகிய தொகுதிகள் ஆல்கைலாகவும், ஆரைலாகவும் இருக்கலாம். ஆனால், ஹைட்ரஜனின் உள்ளார்ந்த புலம் பெயர்வு இயற்கைப்பாங்கு மிகக்குறைவாதலால், ஆல்டாக்சைம்களை (aldoxmies) N-பதிலீடற்ற அமைடுகளாக ($R\text{-}CO\text{-}NH_2$) மாற்ற இவ் வினை மிக அரிதாகவே பயன்படுத்தப் படுகிறது. பெக்மான் அமைப்பு மாற்ற வினைச்சூழ்நிலைகளில், ஆல்டாக்சைம்கள் பொதுவாக நீர்நீக்கம் பெற்று நைட்ரைல்களாக (nitriles) மாறுகின்றன.

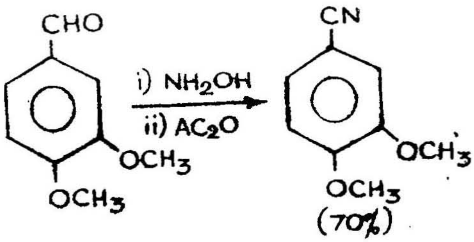
எடுத்துக்காட்டுகள் :

i)



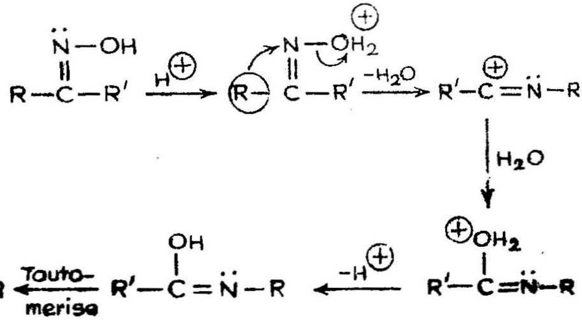
ii)





முதலிரண்டு எடுத்துக்காட்டுகளிலுள்ளது போன்று, பெக்மான் அமைப்பு மாற்றங்களின்போது புலம்பெயரும் R தொகுதி (migrating R group), பெரும்பாலும், OH தொகுதிக்கு எதிரிடையாக (trans) அமைந்தவொன்றாகும். விதிவிலக்குகள் பல இருப்பினும் இப்பொதுமுறையின் அடிப்படையில் ஆக்சைம்களின் உருவமைப்பை வரையறுக்கலாம்.

இயங்குமுறை :



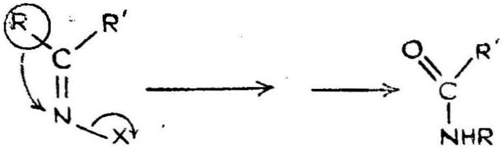
இவ் வியங்கு முறையின் முதற்படியில், ஆக்சைமின் OH தொகுதி அமில வினைப்பாளால் புரோட்டானேற்றப்பட்டுத் தகுதி மேம்பட்டதொரு விலகும் தொதியாக மாற்றியமைக்கப்படுகிறது; மற்றப் படிகள் ஷ்மிட் வினையினது போன்றதே. PCl_5 போன்ற வினைப்பாள்கள் OH தொகுதியை எஸ்டரேற்றம் செய்வதன் மூலமாக. சிறந்ததொரு விலகும் தொகுதியாக மாற்றி அமைக்கின்றன.

சேணிலை வேதியியல் (Stereochemistry)

R—C—R′ போன்ற சமச்சீரற்ற கீட்டாக்சைம்களிலிருந்து
‖
N-HO

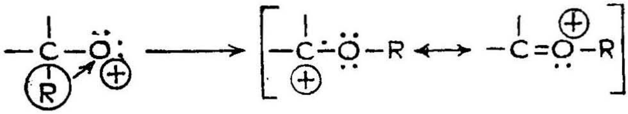
பெக்மான் அமைப்பு மாற்றம் மூலம் கோட்பாட்டியலாக Rconhr′ R″conhr ஆகிய இரண்டு அமைடுகள் கிடைக்க வழிவகை உள்ளது. ஆனால், நாம் ஏற்கெனவே கண்டதுபோல் ஓர் ஆக்சைமிலிருந்து ஓர் அமைடுதான் விளைகிறது. எனவே, ஆக்சிமினோ (oximino) தொகுதியின் உருவமைப்பு (onfiguration) பெக்மான் அமைப்பு மாற்றத்தின் போக்கைக் கட்டுப்படுத்துகிறது என்பது தெளிவு. பெரும்பாலும் OH தொகுதிக்கு எதிராக அமைந்த, அதாவது 'டிரான்ஸ்' (trans) தொடர்புடைய R தொகுதியே இடம் பெயர்கிறது. இந் நிலையைக் கீழேகாட்டியவாறு OH தொகுதி (வழிப் பொருள்) நைட்ரஜனை விட்டகலுவதாகவும், அதற்கு 'டிரான்ஸ்' நிலையிலுள்ள R தொகுதி அதன் எலெக்ட்ரான் இணையோடு

பின்புறமிருந்து தாக்கி நைட்ரஜனிடம் புலம் பெயர்வதாகவும் சித்திரிக்கலாம்.



III. எலெக்ட்ரான் பற்றுக்குறையுடைய ஆக்சிஜனுல் விளையும் அமைப்பு மாற்றங்கள் (Rearrangements of Electron-deficient Oxyen systems)

இவ்வகை அமைப்பு மாற்றங்களைப் பொதுநிலையாகக் கீழுள்ள வாறு குறிப்பிடலாம்



இவ்வகைமாதிரிக்குரிய அமைப்பு மாற்றங்களாகக் கீழ்க்காணும் இரண்டு வினைகளை மட்டும் இங்கே ஆய்வோம்.

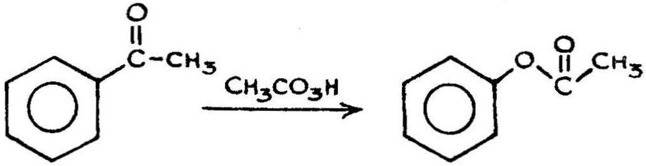
1. பேயர்- வில்லிஜர் அமைப்பு மாற்றம் (Baeyer-Villiger Rearrangement)

பெர் அமிலங்களால் (Peracids) கீட்டோன்கள் எஸ்டர்களாக மாற்றப்படும் வினையே பேயர்வில்லிஜர் ஆக்சிஜனேற்றம் (Baeyer-Villiger Oxidation) அல்லது பேயர்-வில்லிஜர் அமைப்பு மாற்றமென வழங்கப்படுகிறது.

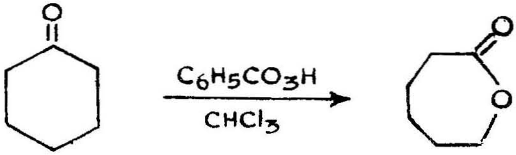
$$R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R' \xrightarrow{C_8H_5C_3OH} R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OR'$$

பெர் அசெட்டிக் அமிலம் (Peracetic acid) பெர்பென்சாலிக் அமிலம் (Perbenzoic acid) மற்றும் m-குளோரோபெர்பென்சாயிக் அமிலம் (m-Chlorobenbenzoic acid) ஆகிய பெர் அமிலங்கள் வினைப்பான்களாகப் பயன்படுகின்றன ; பெர்ஆக்சி முப்ஃபுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் (peroxy trifluroacetie acid) குறிப்பாக மிகச் சிறந்தவொரு வினைப்பானகும். வளையக்கீட்டோன்கள் இவ் வினை மூலம் லேக்டோன்களை (lactones) வழங்குகின்றன.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

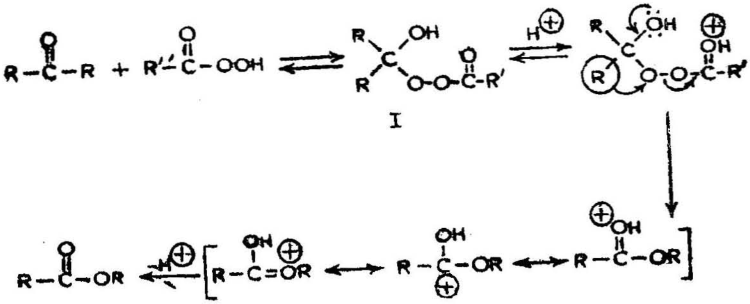


அசிட்டோபீனோன் பீனைல்பென்சோயேட்



வளையஹெக்சானோன்
(Cyclohexanone)

இயங்குமுறை :



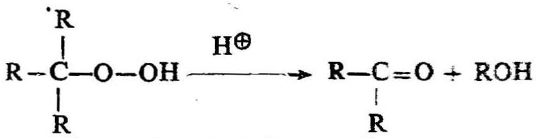
Overall Reaction :—

$$R-\overset{\displaystyle O}{\overset{|}{C}}-R + R'\,CO_3H \longrightarrow RCO_2R + R'\,CO_2$$ [14]

கார்பனைல் சேர்மத்துடன் பெர் அமிலம் சேர்ந்து கிடைக்கும் கூட்டுப் பொருள் I-லுள்ள O - O பிணைப்புச் சமச் சீரற்ற முறையில் (heterolytic) பிரிகை அடைவதே இவ் வியங்குமுறையின் முக்கிய அம்சமாகும்.

2. ஹைடிரோ பெர்ஆக்சைடுகளின் அமைப்பு மாற்றம் (Rearrangement of Hydroperoxides)

புரோட்டான் அமிலங்கள் அல்லது லூயிஸ் அமிலங்களின் முன்னிலையில் ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய ஹைடிரோ பெர்

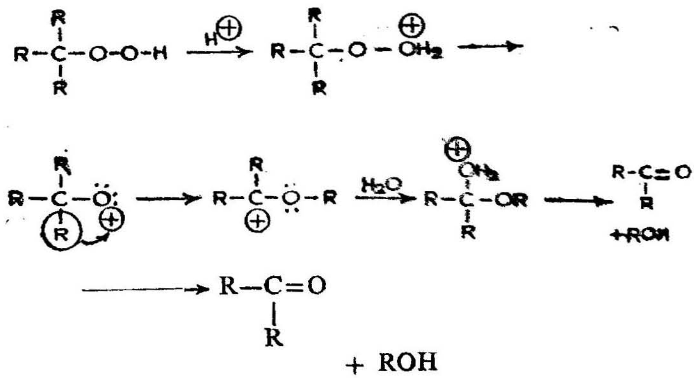


(R= ஆல்கைல் (அ) ஆரைல்)

ஆக்சைடுகள் (secondary and tertiary hydro peroxides) கீட்டோன்களாக அமைப்பு மாற்றமடைகின்றன.

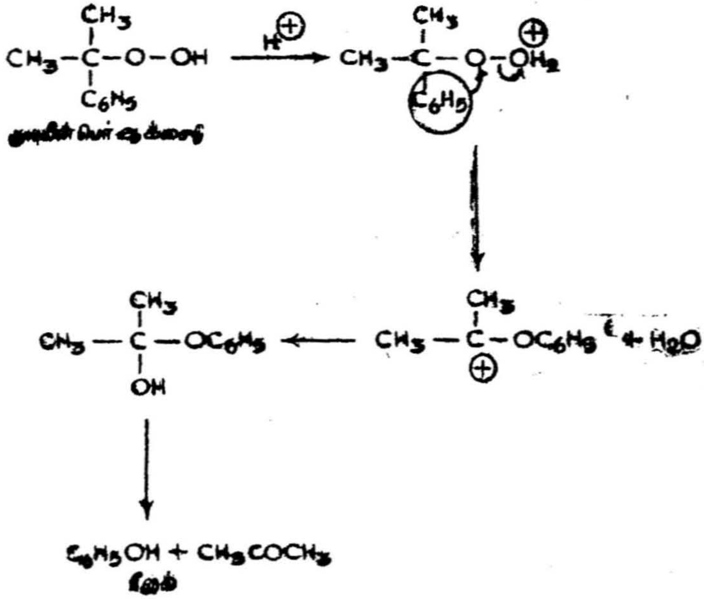
பொதுவாக, ஆல்கைல் தொகுதிகளைவிட ஆரைல் தொகுதிகளே இவ் வினையில் அதிக பாங்குடன் புலம் பெயர்கின்றன.

இயங்குமுறை :



இவ்வியங்கு முறையின் இறுதிப்படி நிலைப்பற்றதோர் 'அரை' அசெட்டாலின (hemiacetal) நீராற்பகுப்பாகும்.

அமில வினைவேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில், பீனாலைக் குயுமீன பெர் ஆக்சைடிலிருந்து (cumene peroxide) வாணிப முறையில் தயாரித்தல் மேற்கண்ட வழிமுறையின் அடிப்படையேயாகும்.



IV. எலெக்ட்ரான் மிகையாய் உள்ள அமைப்புகளின் அமைப்பு மாற்றங்கள் (Rearrangements of Electron-rich systems)

இவ்வகை அமைப்பு மாற்றங்கள் நாம் இதுவரை பயின்ற அமைப்பு மாற்றங்களின் மின்மம் சார்ந்த எதிரிணைகளாகும் (electronic counterpart). ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு அல்லது தொகுதியைப் பிரித்தெடுத்துக்கொள்ளக்கூடிய கார வினைப்பான்கள் முன்னிலையிலேயே பெரும்பாலும் இவை நிகழ்கின்றன. பொதுவாக, கீழுள்ளவாறு இவ் வமைப்பு மாற்றங்களைக் குறிப்பிடலாம் :



கீழ்க்காணும் இரண்டு வினைகளும் இவ்வகை மாதிரிக்குரியதாகும்.

1. ஃபேவார்ஸ்கி அமைப்புமாற்றம் (Favorski Rearrangement)

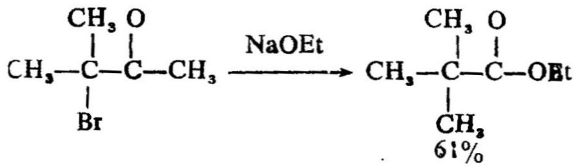
இவ் வமைப்பு மாற்ற வினையில், α- ஹேலோ கீட்டோன்கள் (α- halo ketones) ஆல்காக்சைடு அயனிகள் முன்னிலையில் எஸ்டர்களாக அமைப்பு மாற்றமடைகின்றன.



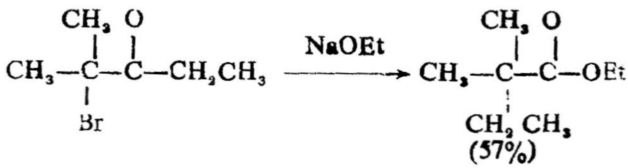
ஆல்காக்சைடு அயனிகளுக்குப்பதிலாக ஹைடிராக்சைடு அயனிகளைப் பயன்படுத்தினால் எஸ்டருக்குப் பதில் கார்பாக்ஸிலிக் அமில உப்பையும் அமீன்களைப் பயன்படுத்தினால் அமைடுகளையும் இவ்வினை மூலம் பெறலாம்.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

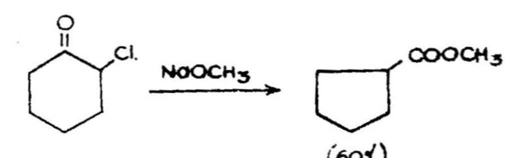
i)



ii)



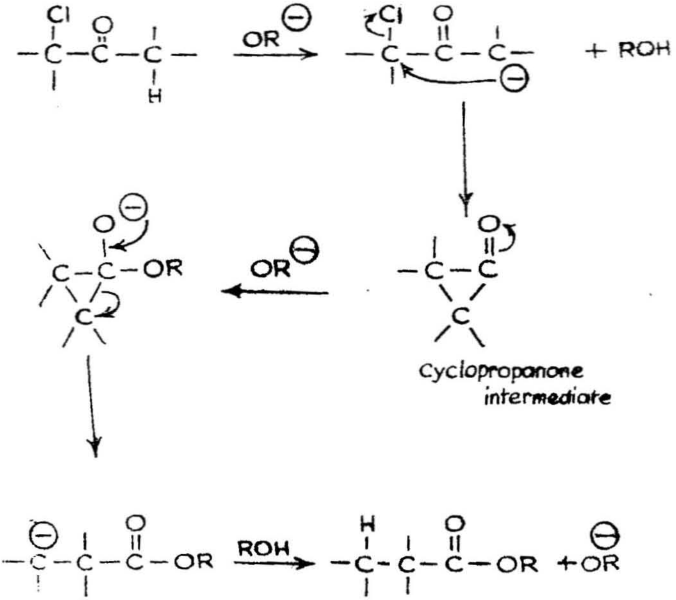
iii)



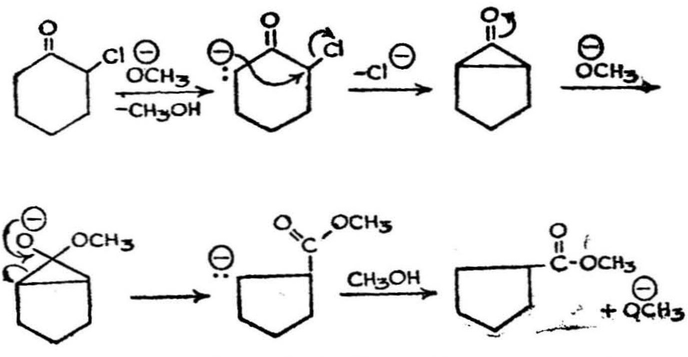
இறுதி எடுத்துக்காட்டிலுள்ளது போன்று வளைய -α ஹேலோ கீட்டோன்கள் இவ் வினையில் பயன்படுத்தப்பட்டால் வளையச் சுருக்கம் (ring contraction) நிகழ்கிறது.

இயங்குமுறை : வளைப்புரோபனோன் (cyclopropanone) இடைநிலைப் பொருளாகவமைந்த கீழ்க்காணும் இயங்குமுறை பொருத்தமெனக் கருதப்படுகிறது.

(i) **திறந்த சங்கிலிப் பாங்கான α- ஹேலோ கீட்டோன்கள்** (Acyclic α- Halo ketones)

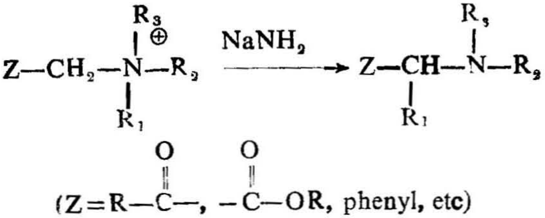


(ii) **வளைய α- ஹேலோ கீட்டோன்கள்** (cyclic ketones)



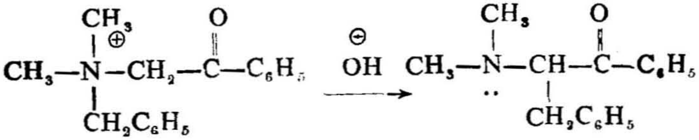
2. ஸ்டீவன்ஸ் அமைப்பு மாற்றம் (Steves Rearrangement)

இவ் வினையில் ஒரு நான்கிணைய அம்மோனியம் உப்பு வன்மை வாய்ந்ததொரு காரத்தின் முன்னிலையில் மூவிணைய அமீனாக அமைப்பு மாற்றமடைகிறது :

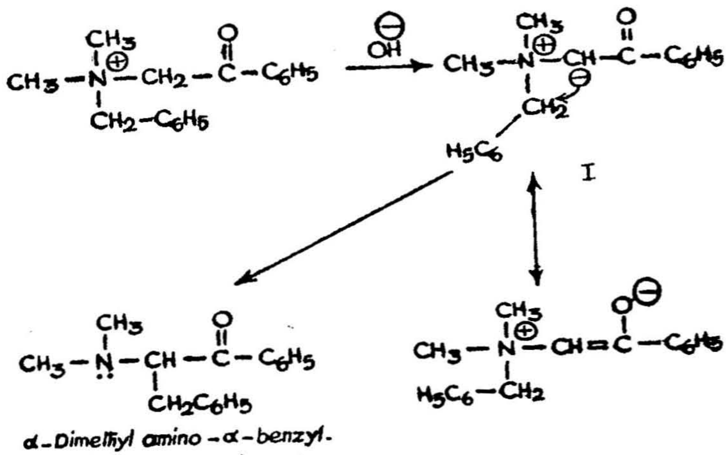


ஸ்டீவன்ஸ் அமைப்பு மாற்றமெனப்படும் இவ் வினை வெற்றிகரமாகச் செயல்பட, மேலே காட்டியதுபோன்று, நைட்ரஜனோடு இணைந்துள்ள ஓர் ஆல்கைல் தொகுதியின் கார்பனோடு எலெக்ட்ரான் ஈர்க்கும் தொகுதியொன்று (Z) அமைந்திருக்க வேண்டியதவசியமாகும்.

எடுத்துக்காட்டு



இயங்குமுறை



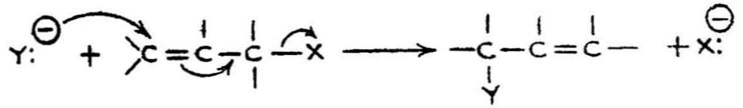
α-Dimethyl amino-α-benzyl-
-acetophenone

நைட்டிரஜனின் மீதுள்ள நேர்மின் சுமையாலும் புரோட்டான் இழப்பால் விளையும் கார்பேன் அயனியை (I) உடனிசைவு விளைவால் திண்மையுறச் செய்ய எலெக்ட்ரான் ஈர்க்கும் தொகுதி

யொன்று தகுதியாக அடுத்து அமைந்திருப்பதாலும்தான் முதற் படி சாதகமாகச் செயல்படுகிறது. புலம் பெயருந் தொகுதிகள் பெரும்பாலும் பென்சைல் அல்லது அல்லைல் அமைப்புக்கொண்டன வாகும்.

V. அல்லைலிக் அமைப்பு மாற்றங்கள் (Allylic Rearrangements)

அல்லைலிக் அமைப்பு மாற்றங்களை ஏற்கெனவே பல இடங் களில் இந் நூலில் அறிந்திருக்கிறோம். இவ்வகை அமைப்பு மாற்றங்களைப் பொதுவாகக் கீழுள்ளவாறு சித்திரிக்கலாம் :





பின்வரும் எடுத்துக்காட்டுகளிலுள்ளதுபோன்று அல்லைலிக் அமைப்பு மாற்றங்கள் S_N^1 வழிமுறையிலாவது $S_N^{2'}$ வழிமுறையிலா வது இயங்கலாம்.

(i) S_N^1 வழிமுறை :

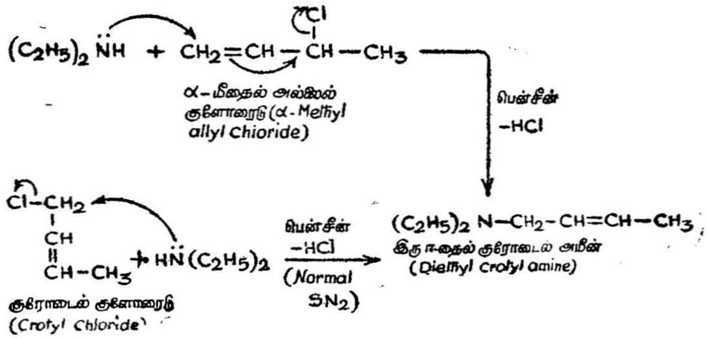
$$CH_3-CH=CH-CH_2Cl \xrightarrow{-Cl^{\ominus}} \left[CH_3CH=\overset{\oplus}{C}H_2 \longleftrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH=CH_2 \right]$$

$$\downarrow$$

$$CH_3-CH=CHCH_2OH + CH_3-\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}H}}-CH=CH_2$$

குரோடைல் ஆல்கால் (Crotyl Alcohol)   மீதைல் வைனைல் ஆல்கால் (Methyl Vinyl Alcohol)

(ii) $S_N^{2'}$ வழிமுறை :

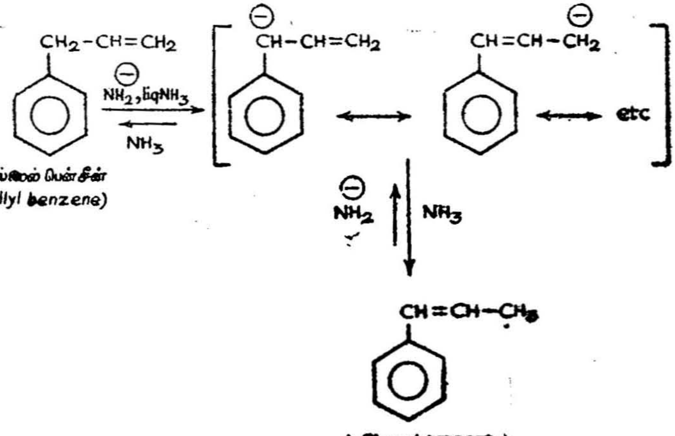


பெரும்பாலான அல்லிலிக் அமைப்பு மாற்றங்கள் S_N^1 வழிமுறையைக் கொண்டனவாகும் ; $S_N^{2'}$ வழிமுறையைக் கொண்ட வினைகள் அரிதாகவே நிகழ்கின்றன. இயல்பாக $S_N^{2'}$ வழிமுறையில் நிகழும் வினைகளை, கொள்விடத் தடைகள் $S_N^{2'}$ வழிமுறையில் இயங்க வகை செய்யக்கூடும்.

கரிமச் சேர்மங்களில் இரட்டைப் பிணைப்புகள் இடம்பெயர்தல் (Double bond Migrations) : வன்மைமிக்க காரங்களின் முன்னிலையில் கரிமச் சேர்மங்களிலுள்ள இரட்டைப் பிணைப்புகள் பல சமயங்களில் இடம்பெயர்கின்றன. புரோட்டான்கள் விலக்கப் பட்டு மீண்டும் சேர்க்கப்படுவதன் விளைவாகவே இவை நிகழ்கின்றன.

எடுத்துக்காட்டுகள்

i)



1-Phenyl-propene

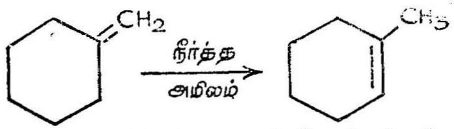
$$\text{(ii)}\quad CH_2=CH-CH_2-COOH \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{\text{Dil NaOH, Reflux}}} CH_3-CH=CH-COOH$$

வைனைல் அசெட்டிக் அமிலம் (Vinyl acetic acid or 3-Butenoic acid)

குரோடானிக் அமிலம் (Crotonic acid or 2-Butenoic acid)

மீள்தன்மையுள்ள வினைகளாக இருந்தபோதிலும், இரட்டைப் பிணைப்பு பீனைல் அல்லது கார்பனைல் போன்ற தொகுதிகளுக்கு α,β-வாக அமையும் 'கான்ஜுகேடட்' (Conjugated) ஐசோமரின் சார்பாகச் சமநிலை அமையும்.

அமிலங்களின் முன்னிலையிலும் இரட்டைப் பிணைப்புகளின் புடை பெயர்வுகள் நிகழ்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக,

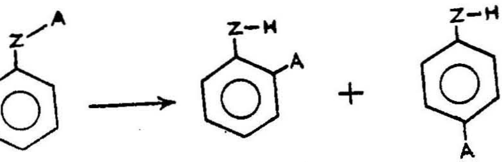


மெதிலீன் வளையஹெக்சேன் (Methylene Cyclohexane) 1-மீதைல் வளையஹெக்சீன் (1-Methyl Cyclohexene)

ஆனால், இங்குப் பலபடி ஆக்கும் வினைகள் (polymerisation reactions), கூட்டு வினைகள் மற்றும் இதர வகைக் கட்டமைப்பு மாற்றங்களும் போட்டி வினையாக நிகழுமாதலால், அமிலங்களைப் பயன்படுத்தி இரட்டைப் பிணைப்புகளை இடம்பெயர வைத்தல் சிறந்த முறையன்று.

VI. அரோமேட்டிக் கருநிலைகளை நோக்கி நிகழும் அமைப்பு மாற்றங்கள் (Rearrangements to an Aromatic Nucleus)

பெரும்பாலான இவ்வகை அமைப்பு மாற்றங்களில் கீழுள்ளவாறு, பக்கச் சங்கிலியாக மாற்றணு (Z) ஒன்றன் வழியாக

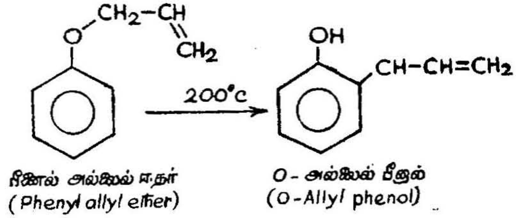


அரோமேட்டிக் அமைப்போடு பிணைபட்ட ஒரு தொகுதி (A) மாற்றணுவிலிருந்து அரோமேட்டிக் கருவின் ஆர்தோ அல்லது பாரா நிலைக்கு இடம்பெயர்கிறது.

கிலேய்சன் அமைப்பு மாற்றம் (Claisen rearrangement), ஃப்ரைஸ் அமைப்பு மாற்றம் (Fries rearrangement) மற்றும் பென்சிடீன் அமைப்பு மாற்றம் (Benzidine rearrangement) ஆகியவை இவ்வகை மாதிரிக்குரிய முக்கிய வினைகளாகும்.

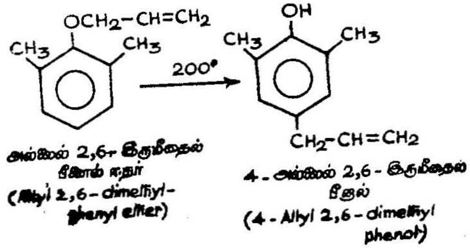
1. **கிலேய்சன் அமைப்பு மாற்றம்** (Claisen Rearrangement)

ஆரைல் அல்லைல் ஈதர்கள் (aryl allyl ethers) 200°C அளவுக்கு வெப்பப்படுத்தப்பட்டால் ஆர்தோ அல்லைல் பீனால்களாக (Ortho-allyl phenols) அமைப்பு மாற்றமடைகின்றன. சான்றாக,



ஆர்தோ-கிலேய்சன் அமைப்பு மாற்ற (Ortho claisen rearrangement) மென இதை வழங்குவர். அரோமேட்டிக் வளையத்தின் இரண்டு ஆர்தோ நிலைகளும் பதிலீட்டுத் தொகுதிகளால் அடைக்கப்பட்டிருந்தால் அல்லைல் தொகுதி பாரா நிலைக்குப் புலம் பெயர்கிறது. இவ்வகை அமைப்பு மாற்றங்களைப் பாரா கிலேய்சன் அமைப்பு மாற்றம் (Paraclaisen rearrangement) என வழங்குவர்.

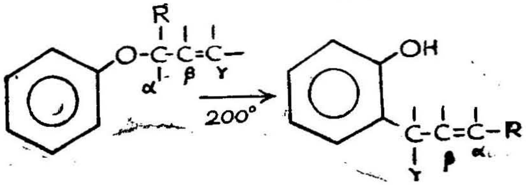
எடுத்துக்காட்டு



மெடா (meta) நிலையை நோக்கி அல்லைல் தொகுதி ஒருபோதும் இடம் பெயர்வதில்லை.

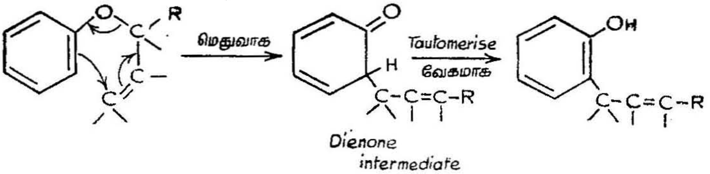
ஆர்தோ கிலேய்சன் அமைப்பு மாற்றங்களில் விளையும் அல்லைல் பீனல்கள் எப்பொழுதும் அல்லைலிக் புடைபெயர்வு (allylic shift) அடைந்ததாகவே காணப்படுகின்றன. அதாவது, ஆக்சிஜனுக்கு

α-வாக இருந்த கார்பன், அமைப்பு மாற்றத்திற்குப் பின்பு பென்சீன் வளையத்திற்கு γ-வாக அமைகிறது :



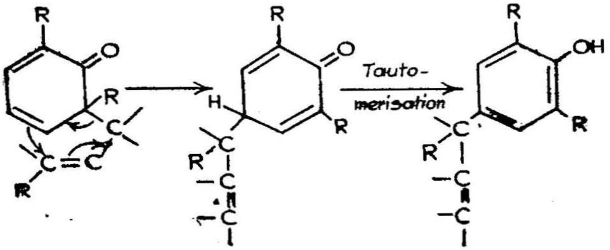
மாறாக, பாரா கிலேய்சன் அமைப்பு மாற்றங்களில் இத்தகைய அல்லலிக் புடைபெயர்வு நிகழ்வதில்லை.

இயங்குமுறை (i) ஆர்தோ—அமைப்பு மாற்றம் (Ortho Rearrangement) : கீழ்க்காணும் வளைய இயங்குமுறை (cyclic mechanism) பொருத்தமெனக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது.



வேறுபட்ட இரு அல்லைல் பீனைல் ஈதர்களின் கலவை பயன்படுத்தப்பட்டால் இவ் வமைப்பு மாற்றத்தின்போது மூலக்கூறு மீறப்பட்ட (crossover) வினைவுப்பொருள்கள் விளைவதில்லை. இஃதொரு மூலக்கூறு உட்சார்ந்த (intramolecular) வினை என இவ் வாதாரம் காட்டுகிறது. அன்றியும் C^{14} லேபில்கள் கொண்ட வினைப்பொருள்களின் மூலம் இவ் வியங்குமுறையின் முக்கிய அம்சமான அல்லலிக் புடைபெயர்வு (allylic shift) நிரூபிக்கப் பட்டிருக்கிறது.

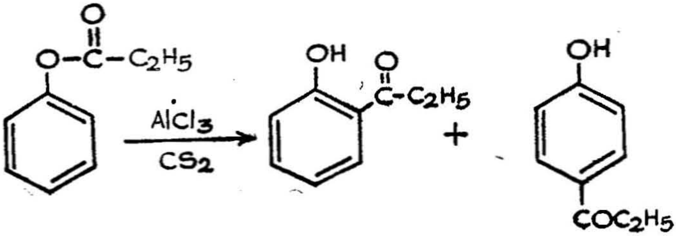
(ii) பாரா—அமைப்பு மாற்றம் (Para Rearrangement) : இரு ஆர்தோ நிலைகளிலும் ஹைடிரஜன் இல்லையெனில், கீழுள்ளவாறு



இரண்டாவதொரு கிலேய்சன் இடப்பெயர்ச்சி நிகழ்கிறது.

2. ஃப்ரைஸ் அமைப்பு மாற்றம் (Fries Rearrangement)

பீனைல்களின் எஸ்டர்களை, $AlCl_3$ முன்னிலையில் வெப்பப் படுத்தினால், ஆக்சிஜனிலிருந்து அசைல் தொகுதி வளையத்தின் ஆர்தோ அல்லது பாரா நிலைகளை நோக்கிப் புலம்பெயர்ந்து கீட்டோன்கள் விளைகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக,

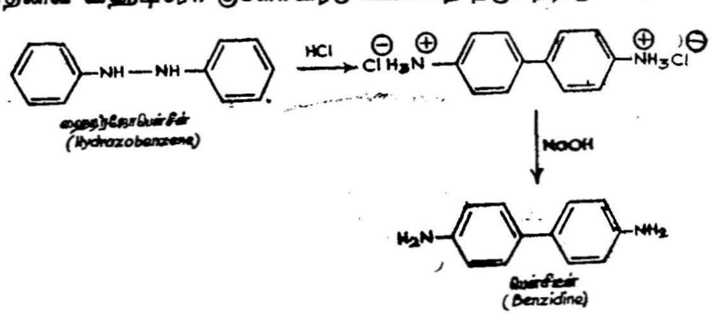


ஃப்ரைஸ் அமைப்பு மாற்ற மெனப்படும் இவ் வினை பீனாலிக் கீட்டோன்களைத் (phenolic ketones) தயாரிக்க ஒரு வழி வகையாகும்

இயங்குமுறை : ஓர் அசிலியம் அயனி (acylium ion) முதலில் உருவாகி, பிறகு இவ் வயனி ஃப்ரீடல்-கிராஃப்ட்ஸ் அசைவேற்ற வினையிலுள்ளதுபோன்று செயல்பட்டு பீனாலிக் கீட்டோன்களைத் தருவதாகக் கருதப்படுகிறது.

3. பென்சிடீன் அமைப்பு மாற்றம் (Benzidine Rearrangement)

HCl போன்ற அமிலங்களின் முன்னிலையில், ஹைட்ரஜோ பென்சீன் (hydrazobenzene) இயற்போக்காக விளையக்கூடிய அதனின் ஹைட்ரோ குளோரைடு உப்பைத் தருவதற்குப் பதிலாக



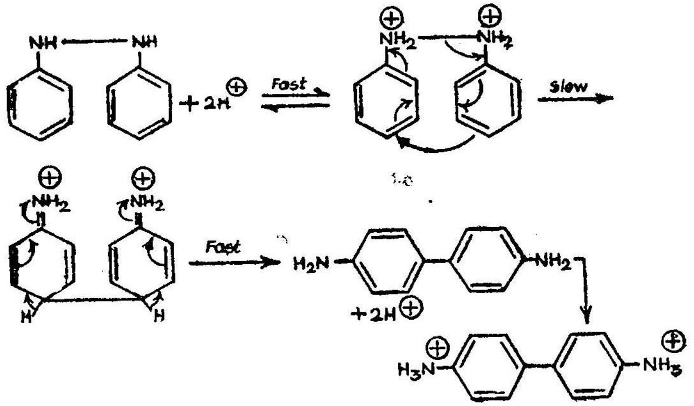
அமைப்பு மாற்றமுற்று பென்சிடீன் (benzidine) எனப்படும் புதிய அமீனின் ஹைட்ரோ குளோரைடு உப்பைத் தருகிறது :

பென்சிடைன் அமைப்பு மாற்றமெனப்படும் இவ் வினை N, N'- இரு ஆரைல் ஹைடிரசீன்களுக்கும் (N, N'-diarylhydrazines) பொது நிலையானதொரு வினையாகும்.

இயங்குமுறை : விரிவான வேகவியல் ஆய்வுகளின் மூலம் இவ் வினையின் வேகவீதம் கீழே குறிப்பிட்டவாறு உள்ளதாகக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது.

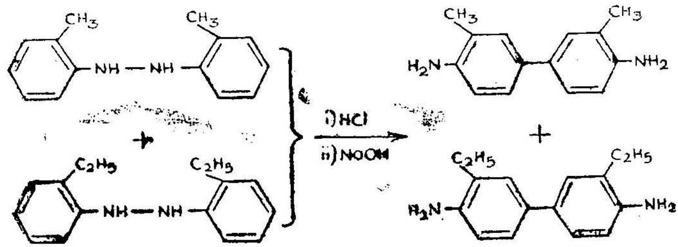
$$\text{Rate} = R\,[C_6H_5NH{-}NH{-}C_6H_5]\,[H^+]^2$$

இதற்கொப்ப, இவ் வினையின் இயங்குமுறையைக் கீழுள்ளவாறு சித்திரிக்கலாம்.

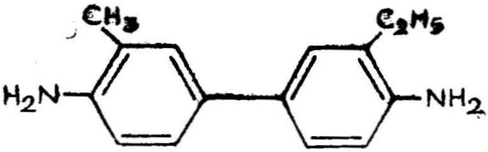


'மூலக்கூறு மீறல்' சோதனைகள் மூலம் இவ் வினையின் மூலக்கூறு உட்சார்ந்த தன்மை நிரூபிக்கப்பட்டிருக்கிறது.

எடுத்துக்காட்டு :



'மூலக்கூறு மீறிய' விளைவுப் பொருளான (crossed product)

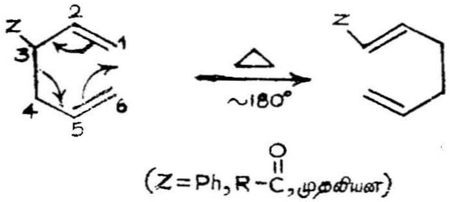


சிறிதுகூடக் கிட்டுவதில்லை.

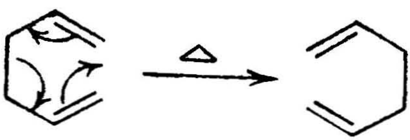
VII. மற்றவகை அமைப்பு மாற்றங்கள் (Other Rearrangements)

இத்தலைப்பின்கீழ்க் கோப் அமைப்பு மாற்றத்தை (cope rearrangement) மட்டும் சுருக்கமாக இங்கே ஆய்வோம்.[1]

சமச்சீரற்ற 1, 5-டையீன்களை (unsymmetricale 1, 5 dienes) போதிய அளவு வெப்பப்படுத்தினால் கீழ்க்காணுமாறு அவை அமைப்பு மாற்றமுறுகின்றன.



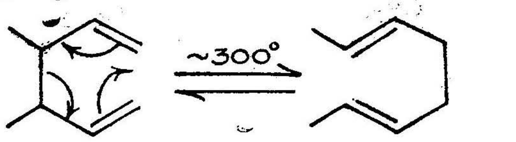
கோப் அமைப்பு மாற்றமெனப்படும் இவ் வினையில் 3, 4 நிலைகளில் பதிலீடு ஏதுமற்ற 1, 5 டையீனைப் பயன்படுத்தினால் அமைப்பு மாற்றமுற்ற பிறகும் தொடக்கப் பொருளே விளையும் என்பதைக் காணலாம் :



எனவே, கோப் அமைப்பு மாற்றம் நிகழ்வதைக் கண்டுணர 3, 4 பிணைப்பிடைச் சமச்சீரற்ற அல்லது 3, 4 நிலைகளில் பதிலீடு செய்யப்பட்ட 1, 5 டையீன்களைப் பயன்படுத்தவேண்டும்.

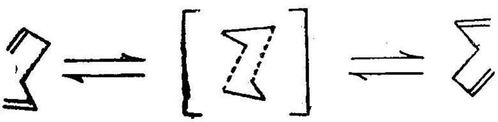
[1] தனி உறுப்புகள் இடைப்பட்ட அமைப்பு மாற்றம் வினைகள் (Free radical rearrangements) சாதாரணமாக நிகழ்வதில்லை.

எடுத்துக்காட்டு



3,4 - இருமீதைல் -1,5- ஹெக்சாடையீன் (3,4 - Dimethyl-1,5-hexadiene)   2,6 - ஆக்டாடையீன் (2,6-Octadiene)

இயங்கு முறை : கீழே சித்திரிக்கப்பட்டுள்ள நான்கு-மைய (four centre) இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலை கொண்டதோர்



இயங்குமுறை இவ் வினைக்குப் பொருத்தமெனக் கருதப்படுகிறது.

12. ஆக்சிஜனேற்றம்-ஒடுக்கம் வினைகள்

(Oxidation-Reduction Reactions)

ஆக்சிஜனேற்றம்—ஒடுக்கம் இவ்விரண்டையும் தெளிவாக வரையறுப்பது எளிதன்று. ஆக்சிஜனேற்றத்தை எலெக்ட்ரான்களின் இழப்பு (loss of electrons) என வரையறுக்கலாம். மேலும், பெரும்பாலான ஆக்சிஜனேற்ற வினைகளின்போது கரிம மூலக்கூறுக்கு ஆக்சிஜன் பெருக்கம் மற்றும்/அல்லது ஹைட்ரஜன் இழப்பும் நிகழ்கிறது; ஒடுக்கம் இதன் மறுதலையாகும்.

ஆக்சிஜனேற்றமும் ஒடுக்கமும் ஒன்றை மற்றொன்று முழுமையாக்கும் செயல்களாகும். அதாவது, ஒடுக்கமும் உடன் நிகழாமல் ஆக்சிஜனேற்றம் நடைபெறாது; அதேபோன்று, ஆக்சிஜனேற்றமும் உடன் நிகழாமல் ஒடுக்கம் நடைபெறாது. கரிம வேதியியலில், நம் கவனம் முழுவதும் கரிம மூலக்கூறுக்கு என்ன மாற்றம் நிகழ்கிறது என்பதை நோக்கியே இருத்தலால், வினைமையக் கார்பனின் ஆக்சிஜனேற்ற நிலை[1] (oxidation state) அதிகரித்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் நிகழ்கிறது எனவும், மாறாக, வினைமையக் கார்பனின் ஆக்சிஜனேற்ற நிலை குறைந்தால் ஒடுக்கம் நிகழ்கிறது எனவும் கொள்வோம். பொதுவாக, ஓர் ஆக்சிஜனேற்ற வினையின்போது வினைமையக் கார்பனருகே ஆக்சிஜன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை அதிகமாகிறது; ஓர் ஒடுக்க வினையின்போது வினைமையக் கார்பனருகே ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை அதிகமாகிறது. மேலும்,ஆக்சிஜனேற்றும் செயலிகள் (oxidising agents) பொதுவாக

[1] குறிப்பிட்ட மூலக்கூறு கட்டமைப்புச் சூழ்நிலைக்கொப்ப ஒரு கார்பனுக்கு வகுத்தளிக்கப்படும் எண் (number) தான் அதன் ஆக்சிஜனேற்ற நிலை எனப்படுகிறது. இதற்கு, கார்பனோடு பிணைபட்டிருக்கும் மற்ற அணுக்களின் ஆக்சிஜனேற்ற நிலைகள், முதலில், விதிக்கட்டின்றிக் கற்பித்துக்கொள்ளப்படுகின்றன. இதன்படி, ஆக்ஸிஜனுக்கு அதன் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை —2 எனவும், ஹேலஜனுக்கு — 1 எனவும், ஹைடிரஜனுக்கு + 1 எனவும், கார்பனுக்கு 0 எனவும் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. தவிர, ஆக்சிஜனேற்ற நிலை எப்பொழுதும் ஒரு முழு எண்ணாக (intiger) இருக்கும். இவற்றின் அடிப்படையில் கரிமச் சேர்மங்களில் கார்பனுக்கு எச்சூழ்நிலையிலும் அதன் ஆக்சிஜனேற்ற நிலையை நிர்ணயிக்கலாம். அட்டவணை 12.1-ல் உள்ள எடுத்துக்காட்டுகள் இதை விளக்கும்.

எலெக்ட்ரான் கவரும் வினைப் பொருள்களாகும்; ஒடுக்கும் செயலிகள் (reducing agents) கருக்கவர் தன்மை கொண்டவையாகும்.

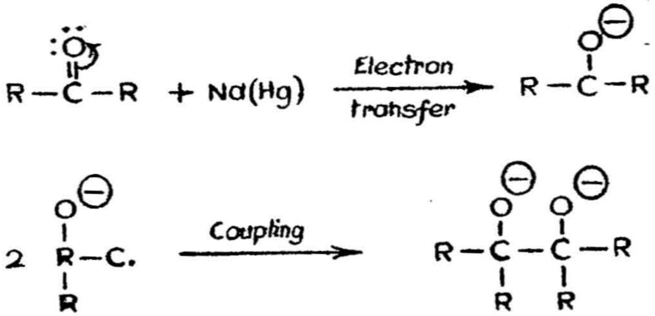
அட்டவணை 12.1

கரிம மூலக்கூறு	பெயர்	கார்பனின் ஆக்சிஜனேற்ற நிலை
CH_4	மீதேன்	—4
CH_6-CH_3	ஈதேன்	—3 (இரு கார்பன் களுக்குமே)
$CH_2=CH_2$	எதிலீன்	—2 (இரு கார்பன் களுக்குமே)
CH_3OH	மீதைல் ஆல்ககால்	—2
$H-\overset{\overset{H}{\vert}}{C}=O$	ஃபார்மால்டிஹைடு	0
[1] $H-\overset{\overset{OH}{\vert}}{C}=O$	ஃபார்மிக் அமிலம்	+2

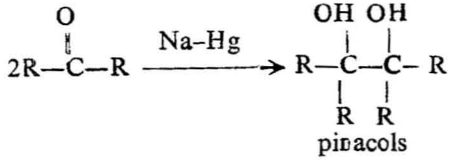
இயங்குமுறைகள் : 1. நேரிடை எலெக்ட்ரான் இடம் மாற்றம் அல்லது உரிமை மாற்றீடு (Direct Electron Transfer) : ஒடுக்கம் நேரிடை எலெக்ட்ரான் வருவாய்ப் பெருக்கமாகவும், ஆக்ஸிஜனேற்றம் நேரிடை எலெக்ட்ரான்கள் இழப்பாகவும் அமைந்த பல வினைகள் உள, நாம் பின்னால் காணப்போகும் பிர்ச் ஒடுக்கமும் (Birch reduction) கீழ்க்காணும் கீட்டோன்கள் (மற்றும் ஆல்டிஹைடுகளின்) இரு மூலக்கூறு சார்ந்த ஒடுக்கமும் (Pimolecular reduction of ketones) சிறந்த எடுத்துக்காட்டுகளாகும்.

[1] ஃபார்மிக் அமிலத்தில், இரண்டு ஆக்சிஜன அணுக்களும் (எனவே 2 X (— 2) =:— 4), இரண்டு ஹைடிரஜன் அணுக்களும் (எனவே 2 X (+ 1) = + 2), உளவாகையால் கார்பனோடு இணைபட்டுள்ள மொத்தத் தொகுதிகள் மற்றும் அணுக்களின் ஆக்சிஜனேற்ற நிலை நிகரமாக – 2ஆகிறது. ஃபார்மிக் அமில மூலக்கூறு கூட்டுமொத்தமாக மின் நடுநிலையுள்ளதால் இதில் கார்பனின் ஆக்சிஜனேற்ற நிலை +2 என்றாகிறது.

கீட்டோன்களின் இருமூலக்கூறு சார்ந்த ஒடுக்கம்



Over all reaction :

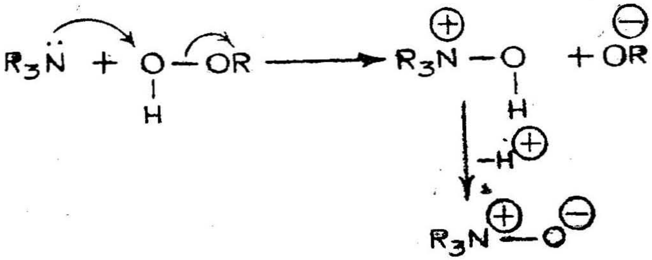


2. ஹைடிரைடு இடமாற்றம் (Hydride Transfer) : தாங்கி மூலக்கூறுக்கு ஒரு ஹைடிரைடு அயனி (hydride ion) மாற்றப்படுவதன் வழியாகவும் அல்லது அம் மூலக்கூறிலிருந்து ஒரு ஹைடிரைடு அயனி கவரப்படுவதன் வழியாகவும் சில வினைகள் இயங்குகின்றன. கேன்னிஜேரோ வினை (Cannizzaro reaction) இதற்கொரு சிறந்த எடுத்துக்காட்டாகும்.

3. எஸ்டர் இடைநிலைப் பொருள்கள் உருவாக்கம் (Formation of Ester Intermediates) : குரோமிக் அமிலம் (chromic acid) போன்றதொரு கனிம அமிலத்தின் எஸ்டர் வழிப்பொருள் இடைநிலைப் பொருளாக உருவாகிப் பிறகு இது பிளக்கப்படுவதன் வழியாகப் பல ஆக்சிஜனேற்ற வினைகள் இயங்குகின்றன. குரோமிக் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தி ஈரிணைய ஆல்ககால்களைக் கீட்டோன்களாக ஆக்ஸிஜனேற்றப்படும் வினை பக்கம் (319) இதற்கொரு சிறந்த எடுத்துக்காட்டாகும்.

4. இடப்பெயர்ச்சி வழிமுறைகள் (Displacement Mechanisms) : கரிம (தாங்கி) மூலக்கூறு அதன் எலெக்ட்ரான் இணையைப் பயன்படுத்தி எலெக்ட்ரான் கவர் ஆக்சிஜனேற்றச் செயலி (Electrophilic oxidising agent) மூலக்கூறு ஒன்றில் இடப்பெயர்ச்சி விளைவிப்பதன் மூலம் பல வினைகள் இயங்குகின்றன. மூவிணைய அமீன்கள் மூவிணைய அமீன் ஆக்சைடுகளாக (tertiary

amine oxides) ஆக்சிஜனேற்றமடையும் வினை இதற்கோர் எடுத்துக் காட்டாகும்:

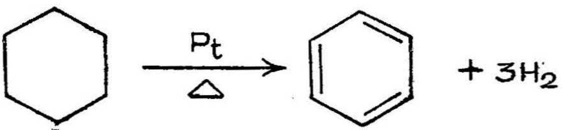


முக்கிய வினைகள்

I. ஆக்சிஜனேற்றம் (Oxidation)

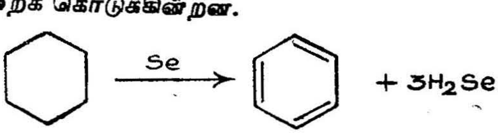
1. அரோமேட்டிக் ஆக்கம் (Aromatisation)

ஆறு உறுப்புகள் கொண்ட 'அலிசைகிலிக்' வளையங்களைப் (Six membered alicyclic rings) பல வழிகளில் அரோமேட்டிக் ஆக்கம் செய்யலாம். இரண்டு வகை வினைப்பான்கள் தாம் இதற்குப் பெரும்பாலும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. Pd, Pt, Ni போன்ற ஹைடிரஜனேற்ற வினை வேகமாற்றிகள் (Hydrogenation catalyse) ஒரு வகையாகும்.



இரட்டைப் பிணைப்புகள் ஹைடிரஜனேற்றப்படுவதன் மறுதலை தான் இது என்பதைக் காணலாம்; இயங்குமுறையும்கூட ஹைடிரஜனேற்ற வினையின் மறுதலையாக இருக்கலாம்.

Se,S போன்ற வினைப்பான்கள் இரண்டாவது வகையாகும்; இவை நீக்கம்பெறும் ஹைடிரஜன்களுடன் சேர்ந்து H_2Se, H_2S ஆகியவற்றைக் கொடுக்கின்றன.

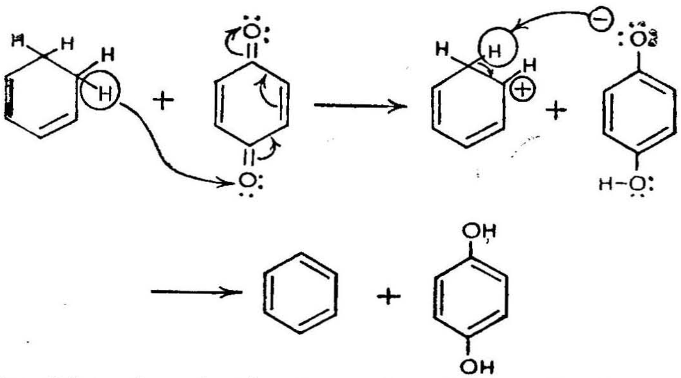


இவ் வினைகளின் இயங்குமுறைகள் இன்னும் தெளிவாக்கப்படவில்லை. இவ் இருவகை வினைப்பான்களைத் தவிர, வளிமண்டல ஆக்சிஜன், Seo_2, குயினோன்கள் (quinones) மற்றும் செயல்திறன்

ஊட்டப்பட்ட அல்லது வீரியமாக்கப்பட்ட கரி (activated charcoal) ஆகியவற்றையும் பயன்படுத்தி அரோமேட்டிக் ஆக்கமூட்டலாம். அரோமேட்டிக் ஆக்கம் செய்யப்படவேண்டிய வினையங்களில் ஏற்கெனவே ஒன்று அல்லது இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகள் இருந்தால் அரோமேட்டிக் ஆக்கம் வெகு எளிதில் நிகழ்கிறது.

குயினோன்களால் அரோமேட்டிக் ஆக்கம் செய்யப்படும் வினைகளின் இயங்குமுறையைக் கீழுள்ளவாறு, முதலில் குயினோன் ஆக்சிஜனுக்கு ஒரு ஹைடிரைடு அயனி மாற்றப்படுவதாகவும் பிறகு இதனால் விளையும் பீனாக்சைடு (phenoxide) அயனிக்கு ஒரு புரோட்டான் மாற்றப்படுவதாகவும் சித்திரிக்கலாம்.

அரோமேட்டிக் ஆக்க வினைகள், ஸ்டீராய்டுகள் (steriods) மற்றும் டெர்பீன்கள் (terpenes) போன்ற இயற்கை விளைவுப் பொருள்



களின் (Natural products) கட்டமைப்பைக் கண்டறிய நிகழ்த்தப்படும் ஆய்வுகளில் முக்கியமானதோர் இடத்தை வகிக்கின்றன.

2. ஆல்ககால்களின் ஆக்சிஜனேற்றம் (Oxidation of Alcohols)

$$R-CH_2OH \longrightarrow RCHO$$

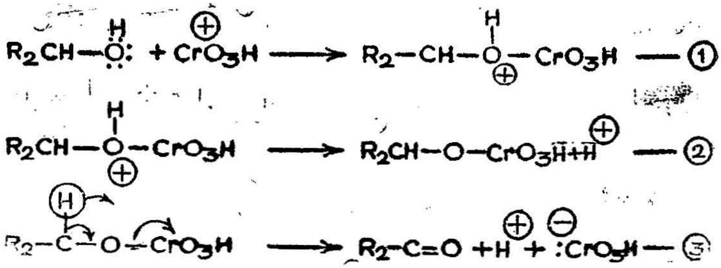
$$R-CH_2-R' \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$$

ஓரிணைய ஆல்ககால்களை ஆல்டிஹைடுகளாகவும், ஈரிணைய ஆல்ககால்களைக் கீட்டோன்களாகவும் ஆக்சிஜனேற்ற மூன்று முக்கிய, கீழ்க்காணும் வழி வகைகள் உள்ளன:

(அ) வன்மைமிக்க ஆக்சிஜனேற்றச் செயலிகளைக்கொண்டு ஆக்சிஜனேற்றம் நிகழ்த்துதல் (Oxidation with stronge oxidising agents): ஆய்வுக்கூட வெப்பநிலையில் அல்லது சற்றே உயர்

வெப்பநிலையில் ஈரிணைய ஆல்ககால்கள், அமில டைகுரோமேட் (acid dichromate) முன்னிலையில், கீட்டோன்களாக எளிதில் ஆக்சிஜனேற்றம் அடைகின்றன; MnO_2, Br_2, $KMnO_4$ போன்ற மற்ற வினைப்பான்களையும் பயன்படுத்தலாம். அமிலங்களின் முன்னிலையில் வேறு வினைகளில் எளிதில் ஈடுபடக்கூடிய தாங்கி மூலக்கூறுகளை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப் 'பூஸ்' வினைப்பொருள் (Poos reagent) என வழங்கப்படும் Cro_3—pyridine இவற்றின் ஓர் அணைவுச் சேர்மத்தைப் (complex) பயன்படுத்தலாம். இச் செயலிகளைப் பயன்படுத்தி ஓரிணைய ஆல்ககால்களையும் ஆல்டிஹைடுகளாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யலாம். ஆனால், ஆல்டிஹைடுகள் மேற்கொண்டு அமிலமாக ஆக்சிஜனேற்றம் அடையக்கூடுமாதலால், கடுமை குறைந்ததொரு சூழ்நிலையைப் பயன்படுத்தவேண்டும்.

இயங்கு முறை :



நேர்மின் சுமை (+ve charge) கொண்ட ஆக்சிஜனேற்றச் செயலியான $^{\oplus}CrO_3H$ ஆல்ககாலின் ஆக்சிஜன்மீது ஓர் எலெக்ட்ரான் கவர் தாக்குதல் நிகழ்த்துவதுதான் இவ் வியங்குமுறையின் முதற்படியாகும். இதனால் விளையும் கூட்டுப்பொருள் (adduct), அடுத்த படியில் ஒரு புரோட்டானை இழந்து ஆல்ககாலின் குரோமேட் எஸ்டர் (chromate ester) இடைநிலைப்பொருளை உருவாக்குகிறது. இவ் வெஸ்டர் மூன்றுவது படியிலுள்ளவாறு, குரோமியப் பகுதியையும் அதே நேரத்தில் ஒரு புரோட்டானையும் வெளிப்படுத்தி விளைவுப்பொருளான கீட்டோனைக் கொடுக்கிறது. ஐசோடோப்புகள் கொண்ட தாங்கி மூலக்கூறுகளைப் (எடுத்துக்காட்டாக R_2CDOH) பயன்படுத்தி ஆய்ந்ததில் மூன்றுவது படியிலுள்ள புரோட்டான் இழப்பே இவ் வியங்குமுறையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் மெதுவான படி எனக் கண்டறியப் பட்டிருக்கிறது

(ஆ) வினைவேகம் மாற்றப்படும் ஹைடிரஜன் இறக்கங்கள் (Catalytic dehydrogenation) : ஓரிணைய ஆல்ககால்களை ஆல்டி

ஹைடுகளாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்ய மேற்கண்ட வழிவகையை விட இதுவே சிறந்த முறையாகும். ஏனெனில், வினைவேக மாற்றிகளைப் பயன்படுத்தி ஹைடிரஜன்களை இறக்கும் (catalytic Dehydrogenations) வினைகளில் ஆல்டிஹைடுகள் மேற்கொண்டு அமிலமாக ஆக்சிஜனேற்றமடைவது தடுக்கப்படுகிறது. வினைவேக மாற்றியாகத் தாமிரக் குரோமைட் (copper chromite) தான் பெரும்பாலும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஆல்டிஹைடுகளையும் கீட்டோன்களையும் பெருந்தொழில் சார்ந்த அளவில் தயாரிக்க இஃதொரு சிறந்த வழிவகையாகும்.

3. ஒப்பனீயர் ஆக்சிஜனேற்றம் (Oppenauer Oxidation)

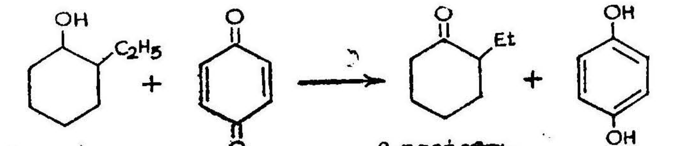
தக்கதொரு காரத்தின் முன்னிலையில் ஒரு கீட்டோனை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யும் செயலியாகப் பயன்படுத்தி, ஈரிணைய ஆல்ககால்களைக் கீட்டோன்களாக மாற்றும் முறைக்கு ஒப்பனீயர் ஆக்சிஜனேற்றம் (Oppenauer oxidation) என்பது பெயர். அலுமினியம் t-ப்யூட்டாக்சைடு (aluminium t-butoxide) காரமாகவும், அசெட்டோன் ஆக்சிஜனேற்றச் செயலிக் கீட்டோனாகவும் பெரும்பாலும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

$$R-CHOH-R + CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \underset{}{\overset{Al(o\text{-}t\text{-}Bu)_3}{\rightleftharpoons}} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R + CH_3CHOHCH_3$$

(மிகை அளவில்

இஃதொரு சமநிலை சார்ந்த வினையாகையால், அசெட்டோனை மிகை அளவில் எடுத்துக்கொண்டால் சமநிலையை வலப்புறச் சார்பாக அமையுமாறு செய்யலாம். அசெட்டோனின் கொதிநிலைக்கு மேற்பட்ட வெப்பநிலையில் வினையை நிகழ்த்தவேண்டின் வளைய ஹெக்சானோன்(cyclohexanone)அல்லது பென்சோகுயினோன் (benzoquinone) ஆகியவற்றை அசெட்டோனுக்குப் பதில் பயன்படுத்தலாம்.

எடுத்துக்காட்டு :



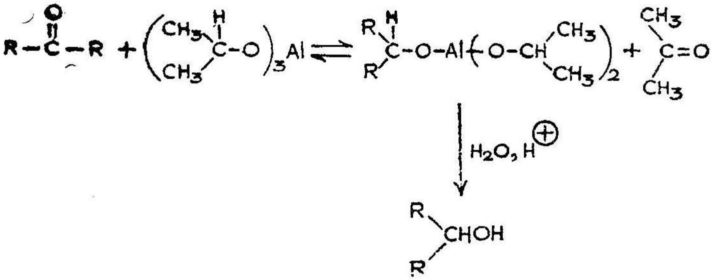
2-ஈதைல் வளைய ஹெக்சனால் (2-Ethyl Cyclohexanol)

2-ஈதைல் வளைய-ஹெக்சானோன் (2-Ethyl Cyclo-hexanone)

ஹைடிரோ குயினோன் (Hydroquinone)

இரட்டைப் பிணைப்புப் போன்றதொரு மற்றோர் ஆக்சிஜனேற்ற மடையக்கூடிய (Oxidisable) வினைபுரி தொகுதியைக் கொண்ட சரிணைய ஆல்ககால்களிலிருந்து கீட்டோன்களைத் தயாரிக்க ஒப்பனீயர் முறை குறிப்பாகச் சிறந்ததொரு வழிவகையாகும். அலுமினியம் t- புயூட்டாக்சைடு போன்ற காரத்தின் முன்னிலையில் பெரும்பாலான ஆல்டிஹைடுகள் குறுக்க வினைகளில் ஈடுபடுமாதலால், ஆல்டிஹைடுகளை இம் முறை மூலம் தயாரித்தல் உசித மன்று.

இஃதொரு சமநிலை சார்ந்த வினையாதலால், ஒப்பனீயர் ஆக்சிஜனேற்றத்தைப் பின்னோக்கிச் செலுத்தினால் கீட்டோன்களை சரிணைய ஆல்ககால்களாக ஒடுக்கலாமென்பதைக் காணலாம். இவ்வொடுக்க வினையை மீர்வைன் - பாண்டார்ஃப் - வேர்லி ஒடுக்கம் என்பர் (Meerwein-Ponndorf-Verley reduction). செய்முறையில் ஒடுக்கப்பட வேண்டிய கீட்டோன் மற்றும் அலுமினியம் ஐசோபுரோபாக்சைடு (Aluminium isopropoxide) இவற்றின் ஒரு கலவையை ஐசோபுரோபைல் ஆல்ககாலில் (isopropyl alcohol) வெப்பப்படுத்தி உருவாகும் அசெட்டோனை வினைக்கலவையிலிருந்து காய்ச்சி வடித்து நீக்குவதன் மூலம் சமநிலைவலப்பக்கச் சார்பாக அமையுமாறு செய்யப்படுகிறது.

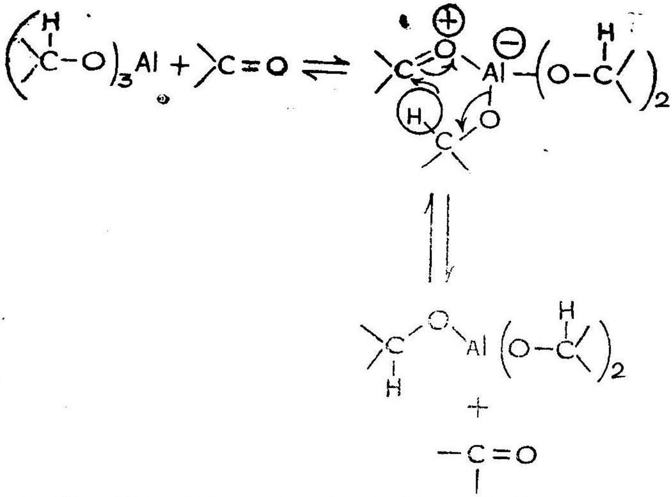


இயங்கு முறை : மீர்வைன் - பாண்டார்ஃப் வேர்லி ஒடுக்க வினையின் இயங்குமுறை பின்னே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. நுண் மீள் தன்மைத் தத்துவத்தின்படி (Principle of Microscopic Reversibility) இவ் வியங்கு முறையின் இயக்கத்திசை மாற்றப்பட்டால் ஒப்பனீயர் ஆக்சிஜனேற்ற வினையின் இயங்கு முறையாகும்.

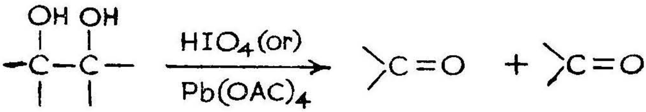
4. கிளைக்கால்களின் ஆக்சிஜனேற்றம் (Oxidation of Glycols)

பெரிஅயோடிக் அமிலம் (periodic acid) அல்லது ஈய நாலசடேட்டைப் (lead tetraacetate) பயன்படுத்தி 1, 2-கிளைக்கால்களை

(1, 2-glycols) ஆக்சிஜனேற்றம் பெறச் செய்து சிறப்பாகவும் நல்ல பலன்களோடும் பிளக்கலாம். கிளைக்காலின் இரண்டு கார்பன்



அணுக்களோடும் இணைபட்டிருக்கும் தொகுதிகளைப் பொறுத்து இரு மூலக்கூறுகளையும் ஆல்டிஹைடுகளாகவோ இரு கீட்டோன்களாகவோ ஒவ்வொன்றிலும் ஒரு மூலக்கூறே விளைவுப் பொருளாகக்கிடைக்கும்படி செய்யலாம் :

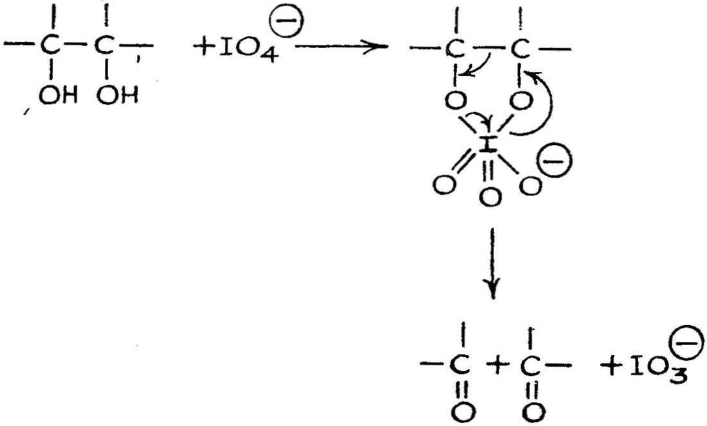


ஈய நால்அசடேட் கரிமக் கரைப்பான்களில் நன்றாகக் கரைய வல்லது. பெர்அயோடிக் அமிலம் நீரில் நன்றாகக் கரையவல்லது. எனவே, ஈய நால்அசடேட் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினையைக் கரிமக் கரைப்பான்களிலும், பெர்அயோடிக் அமில ஆக்ஸிஜனேற்ற வினையை நீரிலும் நடத்துதல் சாலச் சிறந்ததாகும்.

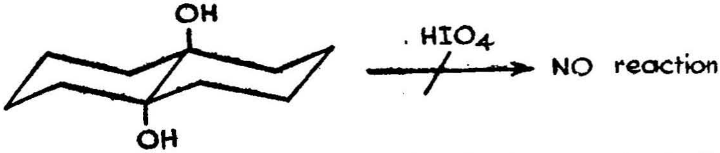
இயங்கு முறை : பெர்அயோடிக் அமில ஆக்ஸிஜனேற்றம் வினைக்குக் கீழுள்ள, வளைய எஸ்டர் (cyclic ester) இடைநிலைப் பொருள் இடைப்படும் இயங்குமுறை பொருத்தமெனக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது.

இவ் வியங்குமுறையின்படி எஸ்டர் இடைநிலைப் பொருள் உருவாக வேண்டுமெனில் கிளைக்காலின் இரண்டு OH தொகுதி

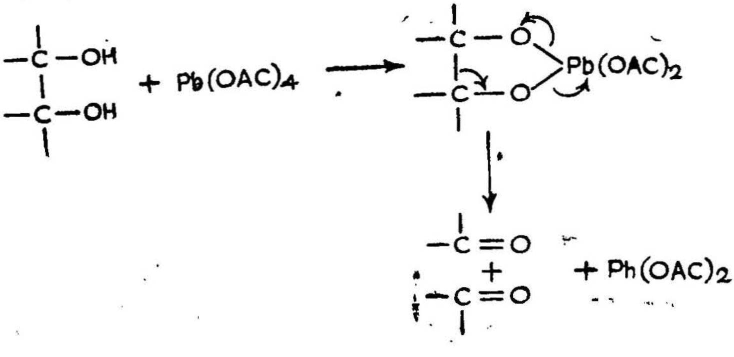
களும் ஒரே பக்கத்தில், அதாவது ஒன்றுக்கொன்று 'சிஸ்' (cis) தொடர்பில், இருக்கவேண்டும். ஆகவே, டிரான்ஸ் கிளைக்கால்கள் (trans glycols) பெர்அயோடிக் அமிலத்தால் பாதிக்கப்படாது



எனக் கணிக்கலாம். இதற்கொப்ப 'டிரான்ஸ்' - 9, 10 - டெக்கலின்டையால் (trans 9-10-decalindiol) போன்ற 'டிரான்ஸ்' கிளைக்கால்கள் பெர்அயோடிக் அமிலத்துடன் வினைபடுவதில்லை :

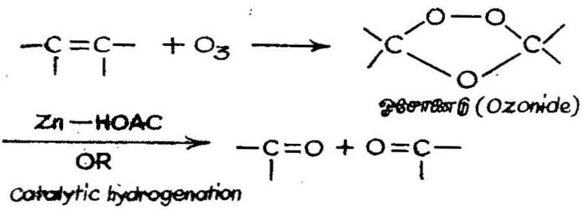


ஈய நாலசடேட் வினைப்பாளாகச் செயல்படும் வினையிலும் மேற்கண்ட வளைய இயங்குமுறையே பொருத்தம் எனக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது :



ஆனால், பெர்அயோடிக் அமில வினையைப் போலன்றி, 'டிரான்ஸ்' கிளைக்கால்களும் ஈய நால்அசடேட்டால் பிளக்கப்படுவதால் வளைய மில்லாததோர் இயங்குமுறையும் (noncyclic mechanism) இவ் வினைக்கு இருக்கக்கூடும்.

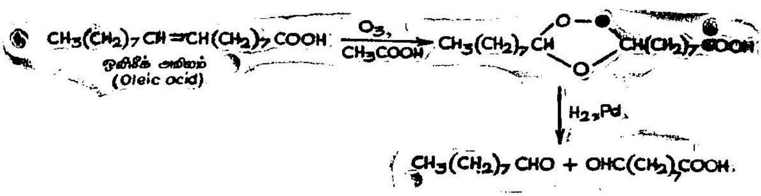
5. ஓசோனாற் பகுத்தல் (Ozonolysis)

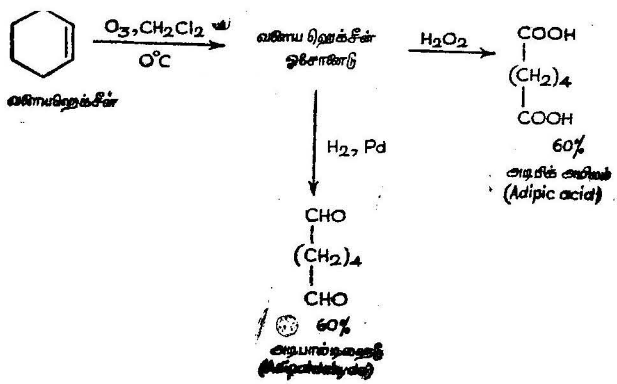


கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப்பிணைப்புகளுடன் வினைப்பட்டு ஓசோன் (ozone) ஓசோனைடு (ozonide) என்ற கூட்டு விளைவுப் பொருளைத் தருகிறது. விரும்பினால் ஓசோனைடுகளைத் தனித்தெடுக் கலாம்; ஆனால், செய்முறையில் அவைகள் தனித்தெடுக்கப் படாமல் Zn-HOAC அல்லது வினைவேகம் மாற்றப்பட்ட ஹைடிர ஜனேற்றம் (catalytic hydrogenation) போன்றதோர் ஒடுக்கச்சூழ் நிலையில் (reductive atmosphere) சிதைக்கப்பட்டு, விளையும் கார்பனைல் சேர்மங்கள் தனித்தெடுக்கப்படுகின்றன. இரட்டைப் பிணைப்பின் கார்பன்களின் மீதுள்ள பதிலீட்டுத் தொகுதிகளைப் பொறுத்து இரண்டு மூலக்கூறுகளில் ஆல்டிஹைடுகளோ, இரண்டு மூலக்கூறுகள் கீட்டோன்களோ ஒவ்வொன்றிலும் ஒரு மூலக்கூறோ விளையலாம். மாறாக, ஓசோனைடுகளை ஆக்ஸிஜன் அல்லது H_2O_2 மூலம் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து (Oxidative work-up) கீட்டோன்களையும் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களையும் விளைவுப் பொரு ளாகப் பெறலாம்.

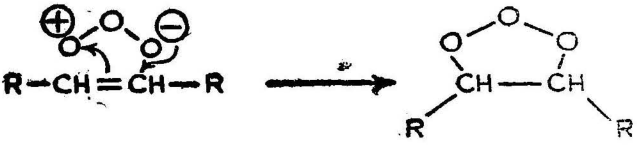
ஓசோனாற் பகுத்தல் ஒரு சிறந்த நிலைஇறக்க (degradative) வினை வகையாகும். குறிப்பாக, கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்புள்ள இயற்கை விளைவுப்பொருள்களின் (Natural products) கட்டமைப்புப்பற்றி ஆயும்போது இவ் வினை மிகப் பயனுள்ள தாகும். இது தவிர, எளிதில் கிடைக்கும் ஆல்கீன்களிலிருந்து ஆல்டிஹைடுகளையும் கீட்டோன்களையும் தயாரிக்கவும் இம் முறை பயன்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டுகள் :





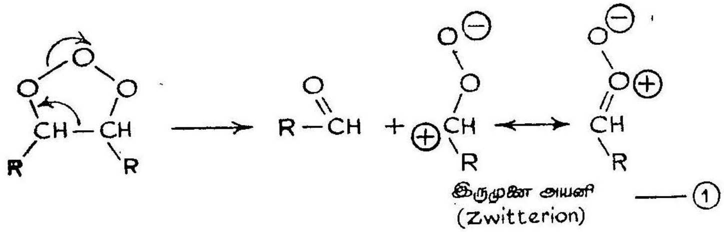
இயங்குமுறை : ஆல்கீனின் இரட்டைப் பிணைப்புடன் சேர்ந்து ஓசோன் தொடக்க வினைவுப்பொருளாகத் தருவது 'மோலோஜனைடு' (molozonide) என்ற கூட்டுப்பொருள்தான் :

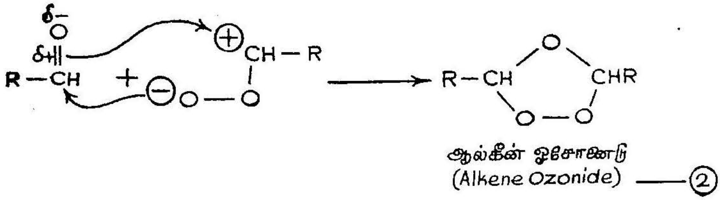


ஆல்கீன் மோலோஜனைடு
(Alkene molozonide)

இவ்விதம் கிடைக்கும் மோலோஜனைடு உறுதி நிலையற்றதால் உறுதி மேம்பட்ட ஆல்கீன் ஓசோனைடுவாகக் கீழே சித்திரித்துள்ளவாறு அமைப்பு மாற்றமுறுகிறது :

6. மூவிணைய அமீன்களை அமீன் ஆக்சைடுகளாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தல் (Oxidation of Tertiary Amines to Amine Oxides)



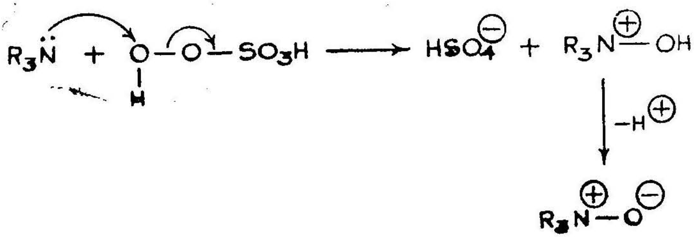


பெர் அமிலங்கள் அல்லது ஹைட்ரஜன் பெர் ஆக்சைடைப் பயன்படுத்தி மூவிணைய அமீன்களை அமீன் ஆக்சைடுகளாக மாற்றலாம்.

$$R_3N \xrightarrow[\text{(அ) Perascids}]{H_2O_2} R_3\overset{\oplus}{N}-O^{\ominus}$$

பிரிடீனும் (Pyridine) அதன் வழிப்பொருள்களும் பெர் அமிலங்களால் மட்டுமே அவற்றின் ஆக்சைடுகளாக ஆக்சிஜனேற்றம் பெறுகின்றன.

இயங்கு முறை : ‘கேரோ’ வின் (Caro’s) அமிலத்தைப் பயன்படுத்தி அமீன் ஆக்சைடு பெறப்படும் வினையின் வழிமுறை வருமாறு:



II. ஒடுக்கிகள் (Reductions)

1. உலோக ஹைடிரைடுகள் ஒடுக்கு வினைப்பான்களாக (Metal Hydrides as Reducing agents)

உலோக ஹைடிரைடுகளில், லித்தியம் அலுமினியம் ஹைடிரைடு (Lithium Aluminium Hydride), $LiAlH_4$, அதனை அடுத்து சோடியம் போரோ ஹைடிரைடு (Sodium Borohydride), $NaBH_4$, இவை இரண்டும்தாம் கரிம வேதியியலில் மிகவும் பயன் படுத்தப்படும் ஒடுக்கச் செயலிகளாகும். பரந்த செயல் பரப்புள்ளவை எனினும் குறிப்பாக, கார்பனைல் சேர்மங்களை ஒடுக்கவே இவை பெரிதும் கையாளப்படுகின்றன.

லித்தியம் அலுமினியம் ஹைடிரைடு, லித்தியம் ஹைடிரைடிலிருந்தும் (Lithium Hydride) அலுமினியம் ஹைடிரைடிலிருந்தும் (Aluminium Hydride) உருவாவதாகக் கருதலாம்.

$$LiH + AlH_3 \longrightarrow \overset{\oplus}{Li}\ \left[H-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{Al}}-H\right]^{\ominus}$$

Lithium Aluminium Hydride

இதே போன்று, சோடியம் போரோஹைடிரைடு, சோடியம் ஹைடிரைடிலிருந்தும் (sodium hydride) போரான் ஹைடிரைடிலி ருந்தும் (Boron hydride) உருவாவதாகக் கருதலாம்.

$$NaH + BH_3 \longrightarrow \overset{\oplus}{Na}\ \left[H-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{B}}-H\right]^{\ominus}$$

Sodiumborohydride

இவை இரண்டிலுமுள்ள எதிர்மின் அயனிகள் (Anions),



போன்ற மின் முனைவுள்ள (Polarisable) கார்பன்-மாற்றணு பல்பிணைப்புகளின் நேர்மின் தன்மையுள்ள அணுக்களைத் (More electropositive atoms) தாக்கும் கருக்கவர் வினைப்பொருள் களாகும்; இதற்கு இவ் வயனிகளிலுள்ள நான்கு ஹைடிரஜன் களுமே ஹைடிரைடு அயனிகளாக ($H^{\ominus}$) ஒடுக்க வினையாற்ற எளிதில்,

கிடைக்கும். தனிப்பட்ட கார்பன்-கார்பன் பல்பிணைப்புகளை (Isolated Carbon-Carbon multiple bonds) இச் செயலிகள் சாதாரணமாகத் தாக்குவதில்லை.

லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு ஒடுக்கங்களுக்கு, நீரற்ற (Anhydrous) ஈதரும் நான் ஹைட்ரோஃபியூரானும் (Tetrahydro furan) வழக்கமாகக் கரைப்பான்களாகப் பயன்படுத்தப்படு கின்றன. சோடியம் போரோஹைட்ரைடு லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடைவிடத் தீவிரம் குறைந்ததும் ஆனால், அதிகத் தெரிந் தெடுக்கும் பாங்கும் கொண்டதாகும்; எனவே, இது ஒடுக்கச் செயலியாகப் பயன்படுத்தப்படும் வினைகளுக்கு நீர் மற்றும் ஆல்ககால் இவற்றைக் கரைப்பான்களாகப் பயன்படுத்தலாம். சோடியம் போரோஹைட்ரைடு ஆல்டிஹைடுகளையும் கீட்டோன் களையும் ஒடுக்கவல்லது; ஆனால், எஸ்டர்கள், அமைடுகள் நைட்ரைல்கள் மற்றும் நைட்ரோ சேர்மங்கள் ஆகியவற்றுடனும் சாதாரணமாக வினைபுரியாது. மாறாக, லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் எஸ்டர்கள், அமைடு கள், நைட்ரைல்கள், மற்றும் நைட்ரோ சேர்மங்கள் இவை அனைத்தையுமே ஒடுக்கும் வல்லமையுடையது! அன்றியும் இது கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களையும் ஒடுக்கக்கூடிய செயலியாகும்.

(அ) ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்களின் ஒடுக்கம் (Reduction of Aldehydes and Ketones)

ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும், லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடாலும் சோடியம் போரோ ஹைட்ரைடாலும் ஆல்க கால்களாகத் தட்டுத் தடங்கலின்றி நல்ல பலன்களுடன் ஒடுக்கப்படுகின்றன.

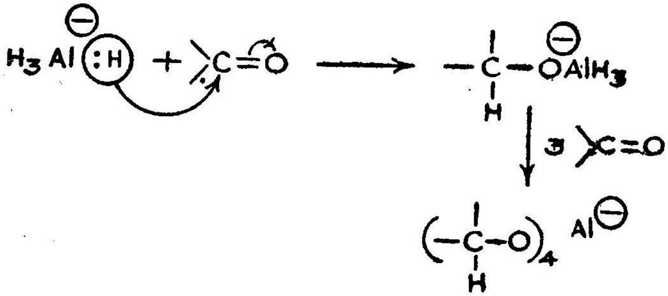
எடுத்துக்காட்டுகள் :

i) $$CH_3\cdot(CH_2)_5\text{-}CHO + LiAlH_4 \xrightarrow[\text{Reflux}]{\text{Ether}} \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3(CH_2)_5\text{-}CH_2OH$$

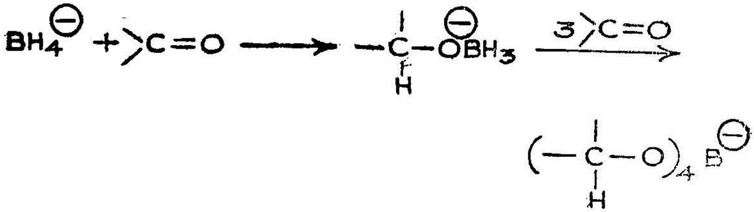
ii) $$CH_3\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}CH_2CH\cdot COOEt \xrightarrow[H^{\oplus}]{NaBH_4} CH_3\text{-}\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOEt$$

ஈதைல் 4-கீட்டோபென்டனோயேட் (Ethyl 4 ketopentanoate) → ஈதைல் 4-ஹைட்ராக்சி-பென்டனோயேட் (Ethyl 4-hydroxy-pentanoate)

இயங்குமுறை : இவ் வினைகள் இயங்கு முறைக்கும், கிரிக்னார்டு வினைப்பொருள்கள் (Grignard reagents) கார்பனைல் சேர்மங்களுடன் கூட்டு வினையாற்றி ஆல்ககால்களைக் கொடுக்கும் வினைகளின் இயங்கு முறைக்குமிடையே பெரும் ஒற்றுமையுள்ளது. கிரிக்னார்டு வினைகளில் ஆல்கைடு (alkide) அயனி, R :⊖, கருக்கவர் வினைப் பொருளாகச் செயல்படுகிறது; இங்கு ஹைடிரைடு அயனி (H :⊖) கருக்கவர் வினைப்பொருளாக வினையாற்றுகிறது;



இதே போன்று :



போரோஹைடிரைடு ஒடுக்கங்களில் விளையும் ஆல்ககால்கள் வினைக் கலவையை நீரைக்கொண்டு நீராளமாக்கி மிகுதி ஹைடிரைடு ஏதாவது இருந்தால் அதனை அழிக்கச் சிறிது அமிலத்தைச்[1] சேர்த்த பிறகு ஈதர் போன்ற தக்கதொரு கரைப்பானைக் கொண்டு வினைக் கரைசலிலிருந்து பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன. ஆல்காக்சி போரான் இடைநிலைப்பொருள்கள் (alkoxy boron intermediates) நீருடன் கீழ்க்காட்டியவாறு வினைபடுவதாகக் கருதப்படுகிறது :

$$B(OR)_4^{\ominus} \rightleftharpoons RO^{\ominus} + B(OR)_3 \rightleftharpoons R\text{-}OH + HO\text{-}B(OR)_3^{\ominus}$$

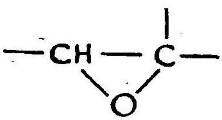
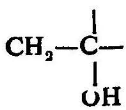
$$HO\text{-}B(OR)_3^{\ominus} \rightleftharpoons ROH + (RO)_2B\text{-}O^{\ominus} \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} 2ROH + (HO)_2B\text{-}O^{\ominus}$$

[1] லித்தியம் அலுமினியம் ஹைடிரைடு ஒடுக்கங்களில் வினைக்கலவைகளிலிருந்து ஆல்ககால்களைப் பிரித்தெடுக்கும் பொழுது, மிகையாய் உள்ள ஹைடிரைடு எதனால் (ethonal) அல்லது நீரால் செறிவிக்கப்பட்ட ஈதரைச் (ether saturated with water) சேர்ப்பதன் மூலம் அழிக்கப்படுகிறது.

ஆ) மற்ற வினைபுரி தொகுதிகளின் ஒடுக்கங்கள் (Reducation of other Function at Groups)

லித்தியம் அலுமினியம் ஹைடிரைடு, ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்கள் இவற்றைத் தவிர வேறு பல வினைபுரி தொகுதிகளையும் ஒடுக்கும் திறன் வாய்ந்தது. அட்டவணை 12.2-ல் இவ்வகை ஒடுக்கங்களில் முக்கியமான சில கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 12. 2

வினைபுரி தொகுதி (Functional groups)	விளைவுப் பொருள் (Product)
$-CO_2R$	$-CH_2OH + ROH$
$-CO_2H$	$-CH_2OH$
$-CONHR$	$-CH_2\text{-}NHR$
$-CN$	$-CH_2NH_2$
$>C=N-OH$	$>CH\text{-}NH_2$
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-NO_2$	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-NH_2$
$-CH_2O\text{-}SO_2\text{-}C_6H5$ (or) $-CH_2\ Br$	$-CH_3$
	

2. ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்கள் இவற்றிலுள்ள கார்பனைல் தொகுதியை மெத்திலீனாக ஒடுக்குதல் (Reduction of Carbonyl to Methylene in Aldehydes and Ketones)

ஆல்டிஹைடுகளிலும் கீட்டோன்களிலும் உள்ள கார்பனைல் தொகுதியை CH_2 தொகுதியாக மாற்ற கிளமன்சன் ஒடுக்கம் (Clemmenson reduction) மற்றும் உல்ஃப்-கிஷ்னர் ஒடுக்கம் (Wolff–Kishner reduction) என்ற இரண்டு முறைகள்தாம் பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

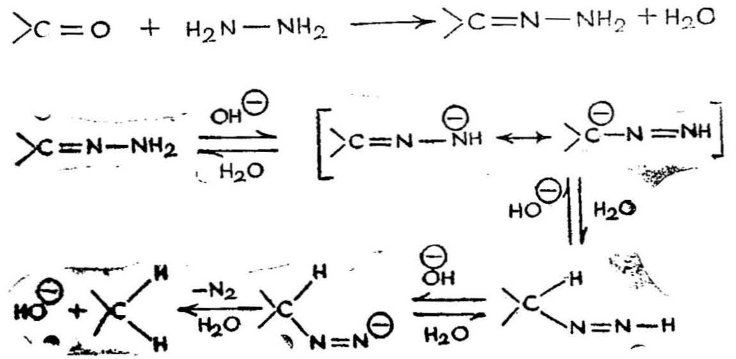
கிளமன்சன் ஒடுக்கம் :

$$\underset{\text{O}}{R-\overset{\overset{\text{O}}{\|}}{C}-R}\ \xrightarrow[\text{Hcl}]{\text{Zn}+\text{Ha}'}\ R-CH_2-R'$$

உல்ஃப் கிஷ்னரி ஒடுக்கம் :

$$R-\overset{\|}{C}-R'\ \xrightarrow[\text{Base}'\triangle]{H_2N\text{-}NH_2}\ R-CH_2\text{-}R'$$

இயங்குமுறை : உல்ஃப்-கிஷ்னர் ஒடுக்க வினையின் முதற்படி ஹைடிரசோன் (hydrazone) உருவாக்கமாகும். பிறகு இது, கீழ்க் காணுமாறு, காரச் சூழ்நிலையில் அமைப்பு மாற்றமுற்றுச் சிதைகிறது :



கிளமன்சன் ஒடுக்க வினையின் இயங்குமுறை இன்னும் தெளிவாக்கப் படவில்லை.

3. நைட்ரோ சேர்மங்களை அமீன்களாக ஒடுக்குதல் (Reduction of Nitro Compounds to Amines)

$$R\text{-}NO_2 \xrightarrow{[H]} R\text{-}NH_2$$

அலிபேட்டிக், அரோமேட்டிக் ஆகிய இரண்டு வகை நைட்ரோச் சேர்மங்களையும் அமீன்களாக ஒடுக்கலாம். பல ஒடுக்கச் செயலிகள் இதற்காகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, HCl போன்றதோர் அமிலத்தின் முன்னிலையில் Zn, Sn அல்லது Fe போன்ற உலோகங்கள், ஹைடிரஜீனும் (hydrazine) தக்கதொரு வினைவேகமாற்றியும்; $(NH_4)_2S$ போன்ற சல்பைடுகள், தக்கதொரு வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஹைடிரஜன் முதலியன. அலிபேட்டிக் நைட்ரோ சேர்மங்களை ஒடுக்க லித்தியம் அலுமினியம் ஹைடிரைடைப் பயன்படுத்தலாம்; ஆனால், அமீன்களுக்குப்பதிலாக 'அசோ' சேர்மங்கள் (Azo compounds) அரோமேட்டிக் நைட்ரோ சேர்மங்களிலிருந்து பெறப்படுவதால் இவற்றை ஒடுக்க இது பயனுள்ளதன்று. சோடியம் போரோ ஹைடிரைடு நைட்ரோ தொகுதிகளை ஒடுக்க வல்லதன்று.

இயங்கு முறை: உலோகங்கள், அமிலங்கள் முன்னிலையில் ஒடுக்கச் செயலிகளாக வினையாற்றும் ஒடுக்க வினைகளின் இயங்கு முறை இன்னும் தெளிவாக்கப்படவில்லை.

4. கேன்னிஜேரோ வினை (Cannizzaro Reaction)

α-ஹைடிரஜனற்ற அரோமேட்டிக் மற்றும் அலிபேட்டிக் ஆல்டிஹைடுகள், நீரிய அல்லது ஆல்ககாலில் எடுத்துக் கொள்ளப் பட்ட செறிவுமிக்க காரத்தின் முன்னிலையில், அவற்றின் ஒத்திசைவான அமிலங்களாகவும் ஆல்ககால்களாகவும் தன் ஆக்சிஜனேற்றம் (self- oxedation) தன் ஒடுக்கம் (self- reduction) அடைகின்றன.

$$2\ Ar\text{-}CHO \xrightarrow{NaoH} Ar\text{-}CH_2OH + ArCOO^{\ominus}Na^{\oplus}$$

கேன்னிஜேரோ வினை எனப்படும் இவ்வினையில் α-ஹைடிரஜனைக் கொண்ட ஆல்டிஹைடுகள் ஈடுபடுவதில்லை. ஏனெனில், இச்சூழ்நிலையில் அவை ஆல்டால் குறுக்கு வினையிலேயே பெரிதும் ஈடுபடும்.

எடுத்துக் காட்டுகள்:

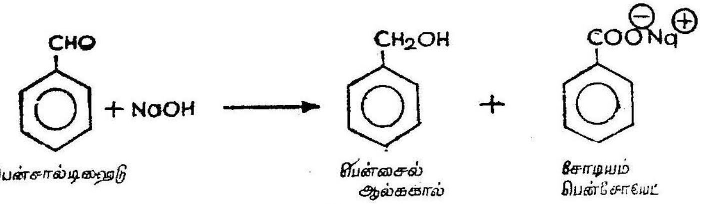
i) $2\ HCHO + NaOH \longrightarrow HCOO^{\ominus}\ Na^{\oplus} + CH_3OH$

ஃபார்மால்டிஹைடு — சோடியம் ஃபார்மேட்

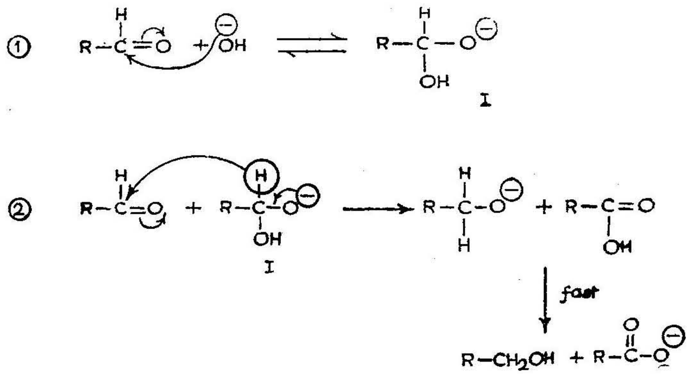
ii) $(CH3)_3C\text{-}CHO + NaOH \longrightarrow (CH3)\ C\text{-}CH_2OH + (CH3)_3O\text{-}OOO^{\ominus}\ Na^{\oplus}$

மும்மீதைல் ஆசெட்டால் டிஹைடு (Trimethyl acetaldehydle) — 2,2'-இருமீதைல் -1-புரோபனால் (2,'-Dimethle -1-Propanol) — சோடியம் பிவலேட் (sodium Pivalate)

iii)



இயங்கு முறை :



மேற்காட்டியவாறு, அடுத்தடுத்த இரண்டு சேர்ப்புகள் நிகழ்கின்றன. முதற்படியில் ஆல்டிஹைடின் ஒரு மூலக்கூறோடு ஹைடிராக்சைடு அயனி கருக்கவர் கூட்டு வினையாற்றி இடைநிலைப் பொருள் I ஐக் கொடுக்கிறது. இரண்டாவது படியில் இவ் விடைநிலைப் பொருளிலிருந்து ஒரு ஹைடிரைடு அயனி (hydride ion) புடைபெயர்ந்து இரண்டாவது ஆல்டிஹைடு மூலக்கூறில் கார்பனைல் கார்பனோடு சேர்கிறது. இடைநிலைப் பொருள் I-ல் உள்ள, $O^{\ominus}$ தொகுதியின் வன்மை மிக்க எலெக்ட்ரான் வழங்கும் திறனால் தன் ஹைடிரைடு அயனி யொன்று பிரிந்து செல்வதற்கான திறன் கிடைக்கிறது.

பொதுவாக, இரண்டு வேறுபட்ட ஆல்டிஹைடுகளின் ஒரு கலவையைக் கேன்னிஜேரோ வினைக்கு உட்படுத்தினால் கிடைக்கக் கூடிய அனைத்து விளைவுப் பொருள்களும் கிடைக்கும். ஆனால், இவ்விரண்டு ஆல்டிஹைடுகளில் ஒன்றாக ஃபார்மால்டிஹைடு இருப்பின், முக்கிய விளைவுப் பொருள்களாகச் சோடியம் ஃபார்மேட்டும் (sodium formate) மற்றோர் ஆல்டிஹைடின் ஒத்திசைவான ஆல்ககாலுமே விளைகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக,

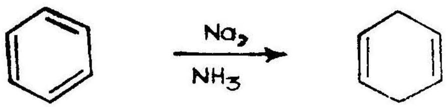
$$Ar\text{-}CHO + HCHO \xrightarrow{\text{Con NaOH}} ArCH_2OH + HCOO^{\ominus}\ Na^{\oplus}$$

இவ்விதம் ஆக்சிஜனேற்றமுறும் ஆல்டிஹைடு ஒன்றாகவும், ஒடுக்கமுறும் ஆல்டிஹைடு மற்றொன்றாகவும் அமையும் வினைகளைக் கலப்புக் கேன்னிஜேரோ வினைகள் (crossed cannizzaro Reactions) என்பர்.

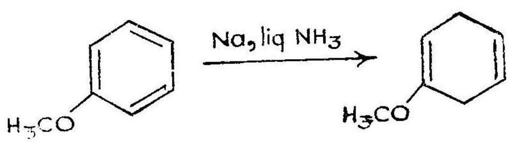
5. பிர்ச் ஒடுக்கம் (Birch Reactions)

திரவ அம்மோனியா, அமீன்கள் மற்றும் ஈதைல்- ஈதர் போன்றதொரு கரைப்பானில் சோடியம் (பொட்டாசியம் அல்லது லித்தியம்) உலோகம் ஒடுக்கச் செயலியாகப் பயன்படுத்தப்பட்டு, அரோமேட்டிக் வளையங்கள் பகுதி அளவே ஒடுக்கப்படும் வினையை பிர்ச் ஒடுக்கம் (Birch reduction) என வழங்குவர்.

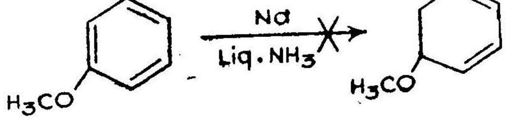
திரவ அம்மோனியாவும், சோடியமும் [K (அ) Li] பயன் படுத்தப்பட்டால், 1, 4-வகை ஹைடிரஜன் சேர்ப்பு நிகழ்ந்து 'கான்ஜுகேசன்' அற்ற (non-conjucated) வளைய ஹெக்சாடையீன்கள் விளைகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக,



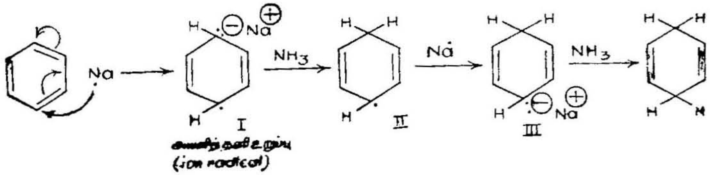
ஆல்கைல் அல்லது ஆல்காக்சில் (alkoxyl) தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்யப்பட்ட அரோமேட்டிக் சேர்மங்களில், பொதுவாக, இப்பதிலீடு ஏந்திய நிலைகள் ஒடுக்கமுறாத வண்ணம் பிர்ச் ஒடுக்கம் நிகழ்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக, அனிசோல் 1-மீதாக்சி- 1,4-வளைய ஹெக்சாடையீனாகத்தான் (1-Methoxy-1, 4-cyclohexadiene) ஒடுக்கமுறுகிறதேயன்றி,



1 மீதாக்சி- 2, 5- வளையஹெக்சாடையீனாக (1- Methoxy-2,5-Cyclohexadiene) ஒடுக்கமுறுவதில்லை:



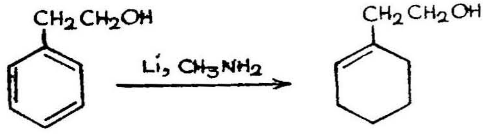
இயங்குமுறை : உலோகத்திலிருந்து நேரிடை எலெக்ட்ரான்கள் உரிமை மாற்றீடு (Direct electron transfer) நிகழ்வதன் வழியாக இவ் வினை இயங்குகிறது.



மேலே சித்திரித்தவாறு, சோடியம் அணுவொன்று முதலில் ஓர் எலெக்ட்ரானை அரோமேட்டிக் வளையத்திற்கு வழங்கி ஓர் அயனித் தனி உறுப்பை (Con-radical) உருவாக்குகிறது; சோடியம், $Na^{\oplus}$ வாக ஆக்சிஜனேற்றம் அடைவதும் உடன் நிகழ்கிறது. அடுத்தபடியில், இவ்வயனித் தனி உறுப்பால் கரைப்பானிலிருந்து ஒரு புரோட்டான் கவரப்படுவதால் தனி உறுப்பு II விளைகிறது. இரண்டாவதொரு சோடியம் அணுவிலிருந்து ஓர் எலெக்ட்ரான் தனி உறுப்பு II-க்கு வழங்கப்படுவதன் விளைவாகக் கார்பேன் அயனி III கிட்டுகிறது. இறுதியில் III கரைப்பானிலிருந்து ஒரு புரோட்டானைக் கவர்ந்து ஒடுக்கப்பட்ட விளைவுப் பொருளைத் தருகிறது.

லித்தியத்தைக் கொண்டு, திரவ அம்மோனியாவிற்குப் பதிலாக அமீன்களைக் கரைப்பானாகப் பயன்படுத்தி நிகழ்த்தப்படும் பிர்ச் ஒடுக்கங்கள் அரோமேட்டிக் வளையங்களை மேலும் சில படிகள் ஒடுக்க வல்லவை.

எடுத்துக் காட்டுகள் :

i) 

ii) 

மேற்கோள் நூற்பட்டியல்

(Bibliography)

1 **Advanced Organic Chemistry,** E. Royals, Prentice-Hall Englewood Cliffs, N.J., 1954.

2. **Machanism and Structure in Organic Chemistry,** E.S. Gould, Holt Rine-hart and Winston, New York, 1959.

3. **Advanced Organic Chemistry,** L. F. Fieser and M. Fieser, Reinhold, New York, 1961.

4. **Physical Organic Chemistry,** J. Hine, McGraw-Hill, New York, 1962.

5. **Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom,** C.A. Bunton, American Elsevier, New York, 1963.

6. **Elimination Reactions,** D. Banthorpe, American Elsevier, New York, 1963.

7. **Basic Principles of Organic Chemistry,** J. D. Roberts and M.C. Caserio, Benjamin, New York, 1964.

8. **Organic Chemistry.** D. J. Cram and G. S. Hammond, McGraw-Hill, New York, 2nd Edn., 1964.

9. **Organic Reaction Mechanisms,** R. Breslow, Benjamin, New York, 1965.

10. **Modern Synthetic Reactions,** H.O. House, Benjamin, New York, 1965.

11. **Organic Chemistry,** R.T. Morrison and R.N. Boyd, Allyn and Bacon, Boston, 2nd Edn., 1966.

12. **Deductive Organic Chemistry,** K. Conrow and R. N. McDonald, Addison-Wesley, Reading, Ma., 1966.

13. **Free Radicals,** W. Pryor, McGraw-Hill, New York, 1966.

14. **Advanced Organic Chemistry,** Reactions, Mechanisms and structure, J. March, McGraw-Hill, New York, 1968.

15. **Organic Reactions** (series), Roger Adams (Ed.), Wiley, New York.

கலைச்சொற்கள்

A

Absorption band — உட்கவர் நிறநிரல் பட்டை
Abstraction — பிரித்தெடுத்தல், கவர்தல்
Acceleration — (வினை) வேகம் அதிகரிப்பு
Accepto r — வாங்கி
Acceptor molecule — வாங்கி அல்லது ஏற்பு மூலக்கூறு
Acetal — அசெட்டால்
Aceto acetic ester synthesis — அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்டர் மூலம் தொகுத்தல்
Acid chloride — (கார்பாக்ஸிலிக்) அமிலக் குளோரைடு
Acidity — அமிலத்தன்மை
Activated — செயல்திறன் ஊட்டப்பட்ட, வினைத்திறனேற்றப்பட்ட, வீரியமாக்கப்பட்ட
Activatad complex — கிளர்வுற்ற இடைநிலை
Activation — வினைத்திறனேற்றுதல்
Activation Energy — கிளர்வு கொள் ஆற்றல்
Active methylene — வினைத்திறன் மிக்க வீரிய மெதிலீன்
Activity — கிளர்ச்சி, வினைவலிவு
Acyl — அசைல்
Acylation — அசைல் ஏற்றம்
Acylic — திறந்த சங்கிலிப்பாங்கான
Acylium cation — அசீலியம் நேர்மின் அயனி
Addendum — கூடும்பொருள்
Adduct — கூட்டு விளைவுப் பொருள்
Addition reactions — சேர்ப்பு அல்லது கூட்டுவினைகள்
Alcohol — ஆல்ககால் (ஆல்கஹால்)
Aldol — ஆல்டால்
Aldoxime — ஆல்டாக்சைம்
Alicyclic — அலிவளைய
Aliphatic — அலிபேட்டிக்

Alkaloids	—	ஆல்கலாய்டுகள்
Alkanes	—	ஆல்கேன்கள்
Alkide	—	ஆல்கைடு
Alkoxyl	—	ஆல்காக்சில்
Alkyl	—	ஆல்கைல்
Alkylation	—	ஆல்கைல் ஏற்றம்
Allyl	—	அல்லைல்
Allylic	—	அல்லைலிக், அல்லைல் தன்மை யுடைய
Allylic Shift	—	அல்லைலிக் புடைபெயர்வு
Amide	—	அமைடு
Amine	—	அமீன்
Amination	—	அமீன் ஏற்றம்
Amino acid	—	அமினோ அமிலம்
Ammonium ion	—	அம்மோனியம் அயனி
Analogs	—	ஒப்புடைய பொருள்கள்
Analysis	—	பகுப்பு (ஆய்வு)
Anhydride	—	அன்ஹைடிரைடு, நீரிலி
Anhydrous	—	நீரற்ற
Anil	—	அனில்
Anion	—	எதிர்மின் அயனி
Anisole	—	அனிசோல்
Arenes	—	ஆரீன்கள் (அரோமேட்டிக் ஹைடிரோகார்பன்கள்)
Aromatic	—	அரோமேட்டிக்
Aromatisation	—	அரோமேட்டிக் ஆக்கம்
Aroxides	—	ஆராக்சைடுகள்
Aryl	—	ஆரைல்
Asymmetric	—	சமச்சீர்மையற்ற
Attack	—	தாக்கு, தாக்குதல்
Attacking Reagent	—	தாக்கி, தாக்கும் வினைப் பொருள்
Atmospheric	—	வளி மண்டல
Autooxidation	—	சுயாக்ஸிஜனேற்றம்
Azide	—	ஏஜைடு
Azocompounds	—	அசோ சேர்மங்கள்

B

Basicity	—	காரத்தன்மை
Benzenoid	—	பென்சனாய்டு, பென்சீன் வளைய முடைய

Benzil	—	பென்சில்
Benzilic Acid	—	பென்சீலிக் அமிலம்
Benzoin	—	பென்சாயின்
Benzyl	—	பென்சைல்
Benzylic	—	பென்சைலிக், பென்சைல் தன்மையுடைய
Benzyne	—	பென்சைன்
Betaine	—	பீடெய்ன்
Bicyclic	—	இருவளைய
Bimolecular	—	இருமூலக்கூறு சார்ந்த
Bimolecular mechanism	—	இருமூலக்கூறு வினை வழிமுறை
Bivalent	—	இரு கூடுகை எண்ணுள்ள
Bond angle	—	பிணைப்புக் கோணம்
Bond cleavage	—	பிணைப்புப் பிளவு
Bond energy	—	பிணைப்பு ஆற்றல்
Bond length	—	பிணைப்பு நீளம்
Bond strength	—	பிணைப்பு வலிமை
Boro hydride	—	போரோ ஹைடிரைடு
Bridge head	—	பல்வளையச் சந்திப்பு உச்சி
Bromination	—	புரோமினேற்றம்
Bromonium ion	—	புரோமோனியம் அயனி
Bye-product	—	உடன் விளைவுப் பொருள்

C

Calorimetry	—	வெப்ப அளவியல்
Carbamates	—	கார்பமேட்டுகள்
Carbanion	—	கார்பேன் அயனி
Carbene	—	கார்பீன்
Carbonium ion	—	கார்போனியம் அயனி
Carbonyl	—	கார்பனைல்
Carboxyl	—	கார்பாக்சில்
Catalysis	—	வினைவேக மாற்றம்
Catalyst	—	வினைவேக மாற்றி
Cation	—	நேர்மின் அயனி
Cell	—	நுண்ணறை
Chain mechanism	—	சங்கிலித்தொடர் இயங்கு முறை
Charge	—	மின்னேற்றம், மின்சுமை
Charged	—	மின்னேற்றமுள்ள, மின்சுமை கொண்ட

Charge distribution	— மின்சுமை வினியோக அமைப்பு
Charge transfer complex	— மின்சுமை மாற்றீடு அணைவுச் சேர்மம்
Cis	— சிஸ், ஒரே அல்லது அதே பக்கமாய் அமைந்த
Cleavage	— பிளப்பு
Competing side reaction	— போட்டியிடும் பக்கவினை
Complex	— அணைவுச் சேர்மம்
Composition	— கூட்டமைவு
Concentrated	— செறிவு மிகுந்த
Concentration	— செறிவு, அடர்வு
Condensation	— குறுக்கம்
Condensing agent	— குறுக்கச் செயலி
Configuration	— உருவமைப்பு
Conformation	— வசவடிவமைப்பு
Conjugate	— கான்ஜுகேட், பொருத்தமாக இணைத்தல்
Conjugate acid	— இணை அமிலம்
Conjugated diene	— ஒன்றுவிட்டொன்று இணைப்பட்ட இரு இரட்டைப் பிணைப்புகள்
Conjugation effect	— கான்ஜுகேசன் விளைவு, பல் பிணைப்புக் கொண்டதொரு தொகுதியை பென்சீன் போன்றதோர் அமைப்புடன் பொருத்தமாக இணைப்பதால் ஏற்படும் மின்முனைவு விளைவு
Corresponding	— ஒத்திசைவான
Coumarin	— கூமரின்
Coupling reaction	— இணைப்பு வினை
Covalent bond	— சக பிணைப்பு
Crossed aldol condensation	— கலப்பு ஆல்டால் குறுக்கம்
Cross-over experiments	— மூலக்கூறு மீறல் சோதனைகள்
Cumene	— குயூமீன்
Cyano	— சயனோ
Cyanoacetic ester synthesis	— சயனோ அசெட்டிக் எஸ்டர் மூலம் தொகுத்தல்
Cyanogen bromide	— சயனோஜன் புரோமைடு
Cyclic	— வளைய
Cyclic mechanism	— வளைய அமைப்புடைய வழிமுறை

Cyclisation — வளையமாக்கல்
Cyclohexane — வளைய ஹெக்ஸேன்
Cyclopentane — வளையப் பென்டேன்
Cyclopropanone — வளையப் புரோபனோன்

D

Data — புள்ளி விவரங்கள்
Deactivating — வினைத்திறனைக் குறைக்கும், வினைத்திறன் இறக்கும்
Decomposition — சிதைவு
Degradation — நிலை இறக்கம்
Dehydration — நீர் நீக்கம்
Dehydrogenation — ஹைடிரஜன் நீக்கம் (இறக்கம்)
Dehydrohalogenation — ஹைடிரோஹேலஜன் நீக்கம் (இறக்கம்)
Delocalisation — எல்லைக்குட்படாவண்ணம் பரப்புதல்
Derivatives — வழிப்பொருள்கள், பெறுதிகள்
Deuterated analog — டியூட்டிரியம் ஏற்றப்பட்ட ஒப்புடைய பொருள்
Di — இரு
Diazo — டையசோ
Diazotisation — டையசோ ஆக்கம்
Diene — டையீன், இரு இரட்டைப் பிணைப்புகள் கொண்டதோர் அமைப்பு
Dienone — டையினோன், ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பும் ஒரு கீட்டோ வினைபுரி தொகுதியும் கொண்டதோர் அமைப்பு
Dienophile — டையினோபைல், டையீன்கவர் வினைப்பொருள்
Diffraction — (ஒளி) விளிம்பு வளைவு
Diglyme — டைகிளைம்
Dilute — நீர்த்த
Dilution — செறிவு குறைத்தல், நீராளமாக்கல்
Dimer — இருபடி ஆக்கப்பட்ட சேர்மம்
Diol — ஈரால்கஹால், டையால்
Dipole — இருமுனைவி

Diradical — இருபடித்தான தொரு தனி உறுப்பு
Displacement Reaction — இடப்பெயர்ச்சி வினை
Disproportionation — ஒப்பில்லாத அல்லது சீர்மை யற்ற சிதைவு
Distortion — உருக்குலைவு
Disubstituted — இருபதிலீடு கொண்ட
Donar — வழங்கி
Double bond — இரட்டைப் பிணைப்பு
Driving force — இயக்கும் விசை
Dyes — சாயப் பொருள்கள்

E

Effect — விளைவு
Electrical — மின்சார்
Electric Field — மின் தளம்
Electron — எலெக்ட்ரான்
Electron attracting — எலெக்ட்ரான் கவரும் (சர்க்கும்)
Electron deficient — எலெக்ட்ரான் பற்றுக் குறை யுள்ள
Electron distribution — எலெக்ட்ரான் பரப்பு வடிவு
Electronegativity — எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
Electronic — மின்மம் சார்ந்த
Electronic counterpart — மின்மம் சார்ந்த எதிரிணை
Electron pairs — எலெக்ட்ரான் இணைகள்
Electron paramagnetic resonance — எலெக்ட்ரான் பாராகாந்த உடனிசைவு
Electron releasing — எலெக்ட்ரான் வழங்கும் (உந்தும்)
Electron rich — எலெக்ட்ரான் மிகையாய் உள்ள
Electron source — எலெக்ட்ரான் பெட்டகம்
Electron spin resonance — எலெக்ட்ரான் சுழற்சி உடனிசைவு
Electron transfer — எலெக்ட்ரான் இடமாற்றம், (அ) உரிமை மாற்றீடு
Electrophile — எலெக்ட்ரான் கவர் வினைப் பொருள்
Electrophilic — எலெக்ட்ரான் கவர்
Electrostatic — நிலைமின்னியல்

Element — தனிமம்
Elemination reaction — நீக்கல் வினை
Empirical rule — செயலறிவால் அனுபவ வாயிலாக ஏற்படுத்தப்பட்ட விதிமுறை
Endo — எண்டோ
Energetics — ஆற்றல், ஆய்வியல், ஆற்றல் சார்ந்த அம்சங்கள்
Energy — ஆற்றல்
Energy profile diagram — ஆற்றல் ஒப்பீட்டளவு வரை கோடுகள்
Energy valley — ஆற்றல் குழி
Enol — ஈனல்
Epoxide — ஈபாக்சைடு
Equation — சமன்பாடு
Equilibrium constant — சமநிலை மாறிலி
Equilibrium controlled — சமநிலைச் சார்பான, சமநிலைக் கட்டுடைய
Equimolecular — சமமூலக்கூறு அளவு
Esterification — எஸ்டர் ஆக்கம்
Ether — ஈதர்
Evacuated — வெற்றிடமாக்கப்பட்ட
Exchange — பரிமாற்றம்
Exo — எக்சோ
Exposed — திறந்த நிலையில் உள்ள

F

Factor — குணகம்
First order reaction — (வேகவியலாக) முதல் வகை வினை
Fluorination — ஃப்புளோரினேற்றம்
Formation — உருவாக்கம்
Formula — ஃபார்முலா, (தனிமங்களின்) கூட்டமைவுக் குறியீடு
Formylation — ஃபார்மைலேற்றம்
Forward reaction — முன்னோக்கு வினை
Free energy — கட்டற்ற ஆற்றல், விடுபடும் ஆற்றல்
Free radical — தனி உறுப்பு
Functional group — வினைபுரி தொகுதி

G

Gelatinous — கட்டிக்கூழ் போன்ற
Geometry — வடிவமைப்பு
Glycidic esters — கிளைசிடிக் எஸ்டர்கள்
Glycol — கிளைக்கால்
Grignard reagent — கிரிக்னார்டு வினைப்பொருள்
Group — தொகுதி

H

Half-life period — அரைச் சிதைவு நேரம், வாழ்வின் பாதிக்காலக் கூறு
Halides — ஹேலைடுகள்
Halobenzenes — ஹேலோபென்சீன்கள்
Halogenation — ஹேலஜனேற்றம்
Heat of formation — உருவாதலின் வெப்பம்
Hemi acetal — அரை அசெட்டால்
Hemi ketal — அரை கீட்டால்
Hetero atom — மாற்றணு
Heterocyclics — மாற்றணு (ஒன்று அல்லது மேற்பட்ட) கொண்ட வளையச் சேர்மங்கள்
Heterolysis — ஒருதலை அல்லது சமச்சீரற்ற பிளவு
Hexaphenyl — அறுபீனைல்
Homocyclics — ஒருபடித்தான அணுக்கள் கொண்ட வளையச் சேர்மங்கள்
Homologous series — அமைப்பொத்த தொடர்
Homolysis — சமச்சீர்ப் பிளவு
Horizontal axis — படுகை அச்சு
Hybridised — இனக்கலப்படைந்த
Hydration — நீரேற்றம்
Hydrazobenzene — ஹைடிரஜோ பென்சீன்
Hydrazoic acid — ஹைடிரஜாயிக் அமிலம்
Hydride ion — ஹைடிரைடு அயனி
Hydrogenation — ஹைடிரஜனேற்றம்
Hydrolysis — நீராற்பகுப்பு
Hydroperoxide — ஹைடிரோ பெர் ஆக்சைடு
Hydroxamic acid — ஹைடிராக்சாமிக் அமிலம்
Hydroxyl — ஹைடிராக்சில்

Hydroxylation — ஹைட்ராக்சிலேற்றம்
Hyper conjugation — குறை இணைப்பு
Hypohalous acid — ஹைபோ ஹேலஸ் அமிலம்
Hypothetically — கோட்பாட்டியலாக

I

Immonium ion — இம்மோனியம் அயனி
Inactive — செயல் திறனற்ற
Incipient — தொடக்கநிலையில் உள்ள
Indole — இண்டோல்
Induced — தூண்டப்பட்ட
Inductive effect — எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவு
Industrial — பெரும் தொழில் சார்ந்த
Infra-red — புறச்சிவப்பு
Inhibition — தடுப்பு, தடுத்தல்
Inhibition period — (வினை) தடுப்புக் காலக்கூறு
Inhibitor — தடுப்பான்
Initiation — தொடக்கம்
Initiator — தொடக்கி
Intensify — கடுமையாக்கல்
Intermediate — இடைநிலைப் பொருள்
Inter molecular — மூலக்கூறு வெளிச்சார்ந்த, மூலக்கூறு கலப்பு
Internal — உள்ளிடை
Intiger — முழுஎண்
Intramolecular — மூலக்கூறு உட்சார்ந்த
Inversion — தலைகீழாக்கம்
Inverted — எதிர்மாறுக்கப்பட்ட
Investigation — ஆய்வு
Iodination — அயோடினேற்றம்
Iodohydrin — அயடோ ஹைட்ரின்
Ion — அயனி
Ion-dipole bonds — அயனி-இருமுனையி பிணைப்புகள்
Ionic — அயனி சார்ந்த, அயனித் தன்மையுடைய
Ionic strength — அயனி வலிமை, அயனித்திறன்
Ionisation — அயனி ஆதல், அயனி ஆக்கம்
Ion solvation — அயனி கரைப்பானேற்றப்படுதல்

Irreversible — மீளும் தன்மையற்ற
Isocyanate — ஐசோசயனேட்
Isolation — தனித்தெடுத்தல்
Isomeric — ஐசோமர் தொடர்புடைய
Isoquinoline — ஐசோகுயினோலின்
Isotope effect — ஐசோடோப்பு விளைவு
Isotope labelling technique — ஐசோடோப்புகள் மூலம் தடம் அறியும் நுட்பமுறை
Isotopes — ஐசோடோப்புகள்

K

Ketal — கீட்டால்
Ketone — கீட்டோன்
Ketoxime — கீட்டாக்சைம்
Kinetically controlled — இயக்கவியல் கட்டுடைய, இயக்கவியல் சார்பான
Kinetic energy — இயக்கநிலை ஆற்றல்
Kinetic methods — இயக்கவியல் சார்ந்த முறைகள்
Kinetics — இயக்கவியல், வேகவியல்

L

Lacquer — மெருகெண்ணெய்
Lactone — லேக்டோன்
Layer — படுகை
Lead mirror — ஈயப்படிவு
Lead tetraacetate — ஈயநாற் அசெட்டேட்
Leaving group — விலகும் தொகுதி
Lewis acid — லூயிஸ் அமிலம்
Lewis base — லூயிஸ் காரம்
Liquid ammonia — திரவ அம்மோனியா
Lithium aluminium hydride — லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு
Localised — உள்ளடங்கிய, எல்லைக்குட்பட்ட
Lone pair — தனியோர் இணை
Long-lived — நீள்வாழ்வுடைய

M

Magnetic moment — காந்தத் திருப்புதிறன்
Major product — பெருமளவில் விளையும் முக்கிய விளைவுப் பொருள்
Malonic ester synthesis — மெலானிக் எஸ்டர் மூலம் தொகுத்தல்
Mannich base — மேன்னிச் காரம்
Mass spectrometer — நிறை நிரல் வரையி, பொருண்மை நிரல் வரையி
Mechanism — வினைவழிமுறை, இயங்குமுறை
Mechanistic — இயங்குமுறை சார்பான
Medium — ஊடகம்
Meissen heimer salts — 'மய்சன் ஹெய்மர்' உப்புகள்
Mesitylene — மெசிட்டிலீன்
Mesomeric effect — உடனிசைவு விளைவு
Meta — மெடா, பென்சீன் வளையத்தில் 1, 3-தொடர்புடைய
Metadirectors — மெடா நெறிப்படுத்துவன
Metal acetylides — உலோக அசிட்டிலைடுகள்
Migration — புலம் பெயர்தல், இடப்பெயர்ச்சி, குழுப்பெயர்ச்சி
Migration origin — குழுப் பெயர்ச்சித் தோற்றுவாய்
Migration terminus — குழுப்பெயர்ச்சி முடிவிடம்
Migratory aptitude — புலம் பெயர்வு இயற்கைப் பாங்கு
Mineral acids — கனிம அமிலம்
Minor product — சிற்றளவில் விளையும் விளைவுப் பொருள்
Mole — கிராம் மூலக்கூறு
Molecular collisions — மூலக்கூறு மோதல்கள்
Molecularity — மூலக்கூறு எண்
Molecular rearrangements — மூலக்கூறு அமைப்பு மாற்றங்கள்
Molozonide — மோலோஜனைடு
Monomer — (இயல்பான) ஒருபடிச் சேர்மம்
Monosubstituted — ஒரு பதிலீடு கொண்ட
Multiple bonds — பல்பிணைப்புகள்
Multiply bonded — பல்பிணைப்புகளில் ஈடுபட்ட
Multi-step — பல படிகள் கொண்ட

N

Natural products — இயற்கை விளைவுப் பொருள்கள்
Neighbouring group — அண்டை அல்லது அண்மைத் தொகுதி
Neopantyl — நியோபென்டைல்
Neutralise — நடுநிலையாக்கல்
Nitration — நைட்ரோ ஏற்றம்
Nitronium ion — நைட்ரோனியம் அயனி
Nitrosation — நைட்ரோசோ ஏற்றம்
Nitroso amine — நைட்ரோசோ அமீன்
No-bond resonance — பிணைப்பில்லா உடனிசைவு
Non-aqueous — நீரல்லாத
Non-benzenoid — நான் பென்சனாய்டு, பென்சீன் வளையம் கொண்டிராத
Non-bonded interraction — பிணைப்பால் அல்லாத இடையீடு
Non-ionising — அயனிப்படுத்தாத
Non-kinetic — இயக்கவியல் சாராத
Non-polar — மின்முனைவற்ற
Nor-bornyl — நார் போர்னைல், ஒரு கார்பன் குறைந்த போர்னைல்
Nuclear Magnetic Resonance (NMR) — கருக்காந்த உடனிசைவு
Nucleophile — கருக்கவர் வினைப்பொருள்
Nucleophilic — கருக்கவர்
Nucleophilicity — கருக்கவர் தன்மை, கருக்கவர் திறன்

O

Octect — எண்மம்
Odd electron — ஒற்றை எலெக்ட்ரான்
Olefin — ஒலிஃபீன்
Onium compounds — ஒனியம் சேர்மங்கள்
Optically active — ஒளி சுழற்றும் ஆற்றலுள்ள
Optical rotation — ஒளிச் சுழற்சி
Orbital — ஆர்பிட்டல், எலெக்ட்ரான் மண்டலம்
Order of the reaction — (வேகவியலாக) வினையின் வகை
Organic — கரிம
Organometallics — கரிம-உலோகச் சேர்மங்கள்

Orientation — நெறிப்படுத்தல், வழிப்படுத்தல்
Oriented — நெறிப்பட்ட
Ortho — ஆர்தோ, பென்சீன் வளையத்தில் 1,2-தொடர்புடைய
Ortho effect — ஆர்தோ விளைவு, அண்டை விளைவு
Ortho-para directors — ஆர்தோ-பாரா நெறிப்படுத்துவன
Overlap — ஒன்றோடு மற்றொன்று பொருந்துமாறு கலத்தல்
Oxidation — ஆக்ஸிஜனேற்றம்
Oxidation state — ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
Oxidisable — ஆக்ஸிஜனேற்றமுறக்கூடிய
Oxidising agent — ஆக்ஸிஜனேற்றும் செயலி
Oxime — ஆக்சைம்
Ozonolysis — ஓசோனாற் பகுத்தல்

P

Pair — இணை
Para — பாரா, பென்சீன் வளையத்தில் 1,4-தொடர்புடைய
Partial — பகுதி அளவே
Peptide — பெப்டைடு
Peracids — பெர் அமிலங்கள்
Peripheral — புறப்பரப்பு
Peroxides — பெர் ஆக்சைடுகள்
Phenol — பீனால்
Phenolic ethers — பீனால் ஈதர்கள்
Phenomenon — இயற்பாடு
Phenonium ion — பீனோனியம் அயனி
Phenoxide — பீனாக்சைடு
β-Phenyl ethyl amine — β-பீனைல் எதைல் அமீன்
Photolysis — ஒளிச்சிதைவு
Pi (π) complexes — π-அணைவுச் சேர்மங்கள்
Pinacol — பினக்கோல்
Pinacolone — பினக்கோலோன்
Plastics — பிளாஸ்டிக்குகள்
Polar — மின்முனைவுள்ள
Polarimetry — ஒளிச்சுழற்சி அளவை
Polarisable — மின்முனைவு கொள்ளக்கூடிய

Polarisablity — முனைவுகொள் திறன்
Polarity — மின்முனைவு
Polycyclic — பல்வளைய
Polymer — பாலிமர், பலபடி ஆக்கவின் விளைவுப் பொருள், மீச்சேர்மம்
Polymerisation — பலபடி ஆக்கம்
Polyvinyl — பாலிவைனைல்
Positive — நேர்மின்
Precipitate — வீழ்படிவு
Primary — ஓரிணைய
Primary isotope effect — முதல்நிலை ஐசோடோப்பு விளைவு
Principle of microscopic reversibility — நுண்மீள்மாற்றத் தத்துவம்
Probability — நிகழ்ச்சித் தகவு
Product — விளைவுப்பொருள்
Progression — வளர்ச்சிநிலை, வளர்ச்சி அளவு
Promotor — ஊக்கி, தூண்டி
Propagation — பெருக்கம், பரவுதல்
Protecting group — காக்கும் தொகுதி
Protein — புரோட்டீன், புரதம்
Proton — புரோட்டான்
Protonation — புரோட்டானேற்றம்
Protonic acids — புரோட்டானிக் அமிலங்கள், புரோட்டான் வழங்கும் அமிலங்கள்
Pyramidal — கூம்பு வடிவ
Pyridine — பிரிடீன்
Pyrolysis — வெப்பச் சிதைவு

Q

Qualitative analysis — பண்பறி பகுப்பாய்வு
Quantitative relationship — அளவறி தொடர்பு
Quartz — குவார்ட்ஸ், படிகக்கல்
Quarternary — நான்கிணைய
Quenching and analysing — இயக்கத்தைத் தடைசெய்து ஆய்தல், தணித்து ஆய்தல்
Quinone — குயினோன்

R

Racemisation	—	ஒளிச்சுழற்சி இடவலம் சமநிலை ஆக்கம்
Radical	—	உறுப்பு
Radioactivity	—	கதிரியக்கம்
Raman spectrum	—	இராமன் நிறநிரல்
Rate	—	(வேக) வீதம்
Rate constant	—	வேகமாறிலி
Rate determining	—	வேகவீதத்தை நிர்ணயிக்கும்
Rationalisation	—	அறிவார்ந்த விளக்கம்
Reactant	—	வினைபடுபொருள்
Reaction	—	வினை
Reaction centre	—	வினைமையம்
Reactive	—	வினைத்திறன் மிகுந்த, வீரிய
Reactivity	—	வினைத்திறன்
Reagent	—	வினைப்பான், வினைப்பொருள், தாக்கி
Rearrangement	—	அமைப்பு மாற்றம்
Reducing agents	—	ஒடுக்கும் செயலிகள்
Reduction	—	ஒடுக்கம்
Reflux	—	ஆவி மீள் கொதிப்பு
Relative	—	ஒப்புநோக்கான
Resonance	—	உடனிசைவு
Resonance energy	—	உடனிசைவு ஆற்றல்
Resonance hybrid	—	உடனிசைவுக் கலப்பு அமைப்பு
Resonance stablisation	—	உடனிசைவு நிலைப்பாக்கம்
Retardation	—	(வினை) வேகம் குறைப்பு
Retention	—	விடாது வைத்திருத்தல், இழுக்கப்படாமை
Reversal	—	மறுதலை
Reverse reaction	—	பின்னோக்கு வினை
Reversible	—	மீள் மாற்றம் அடையக் கூடிய
Ring	—	வளையம்
Ring contraction	—	வளையச் சுருக்கம்
Ring expansion	—	வளைய விரிவாக்கம்
Ring positions	—	வளையக் கருநிலைகள்

S

Sanger's Reagent	—	'சேங்கர்' வினைப்பொருள்
Saturated	—	நிறைவுற்ற

Schiff's base — 'சிப்' காரம்
Secondary — சரிணைய
Secondary Isotope Effect — துணைமை ஐசடோப்பு விளைவு
Selectivity — தேர்ந்தெடுக்கும் திறன்
Self-condensation reaction — தற்குறுக்க வினை
Self-oxidation — தன் ஆக்சிஜனேற்றம்
Self-reduction — தன் ஒடுக்கம்
Semi-carbazone — செமிகார்பஜோன்
Sequence — வரிசைமுறை
1,2-Shift — 1,2-புடைப்பெயர்வு
Short-lived — குறுகிய வாழ்வுடைய
Side-chain — பக்கச் சங்கிலி
Side-product — பக்க விளைவுப்பொருள்
Side-reaction — பக்க வினை
Six-membered — ஆறு உறுப்புகள் கொண்ட
Solvation — கரைப்பான் ஏற்றம்
Solvent — கரைப்பான்
Solvolysis reactions — கரைப்பான் பகுப்பு வினைகள்
Spatial — புறவெளி
Spectrometer — நிறநிரல் மானி
Spectrum — நிறநிரல், நிறமாலை
Spin — சுழற்சி
Spiro — ஸ்பைரோ, வளைய நான்கிணைய (இரு வளையங்கள் ஒரே கார்பனில் சந்திக்கும் அமைப்பு)
Stable — நிலைப்புள்ள, உறுதிநிலையுள்ள
Stablisation — நிலைப்பாக்கம்
Stablity — திண்மை, நிலைப்பு, உறுதிநிலை
Steps — படிகள்
Stereo chemical course — முப்பரிமாணப்போக்கு
Stereochemistry — சேணிலை வேதியியல்
Stereospecific — முப்பரிமாணப் போக்காகத் தனி முறைச் சார்புடைய
Steric effect — கொள்ளிட விளைவு
Steric hindrance — கொள்ளிடத் தடை
Steric nature — முப்பரிமாண இயைபு
Steroids — ஸ்டீராய்டுகள்
Strong acid — வலிமைமிக்க அமிலம்
Structure — கட்டமைப்பு

Structure-activity relationship — கட்டமைப்பு வினைத் திறன் தொடர்பு

Substituents — பதிலீடுகள்

Substitution reaction — பதிலீட்டு வினை

Substrate — தாங்கி

Sulphonation — சல்பனேற்றம்

Synchronous — ஒரே காலத்தில் அல்லது ஒருங்கு நிகழ்கிற

Synthetic Reaction — தொகுமுறை வினைகள்

Synthesis — தொகுப்பு அல்லது இணைப்பாக்கமுறை

System — அமைப்பு

T

Tautomerisations — இயங்கு சமநிலை

Temperature — வெப்பநிலை

Terminal — கடைமுடிவு, கடைக்கோடி

Termination — முடிதல்

Terpene — டெர்பீன்

Tertiary — மூவிணைய

Tetrahedral — நான்முகி வடிவுடைய

Tetrasubstituted — நான்கு பதிலீடுகள் கொண்ட

Thermal reactions — வெப்ப வினைகள்

Thermodynamically controlled — ஆற்றலியல் கட்டுடைய, ஆற்றலியல் சார்பான

Thermodynamics — (வெப்ப) ஆற்றலியல்

Thioesters — தயோ எஸ்டர்கள்

Thioketals — தயோ கீட்டால்கள்

Thionyl chloride — தயோனைல் குளோரைடு

Tracer technique — சுவடு அறியும் நுட்பமுறை

Trans — டிரான்ஸ், எதிர்ப்புறங்களில் அமைந்த

Transition state — இடைநிலைத் தன்மை மாறு நிலை

Transitory — கணத்தில் மாறுகிற

Trapping — பொறி அல்லது கண்ணிகள் மூலம் கண்டறிதல்

Trialkylborones — மூவால்கைல் போரேன்கள்

Trigonal geometry — முக்கோண வடிவமைப்பு

Triphenyl — முப்பீனைல்

Triple bond — முப்பிணைப்பு

Trisubstituted — மூன்று பதிலீடுகள் கொண்ட

U

Ultraviolet	—	புறஊதா
Unimolecular	—	ஒரு மூலக்கூறு சார்ந்த
Unreactivity	—	வினையின்மை
Unsaturated	—	நிறைவுறாத
α,β-Unsaturated	—	$\alpha\beta$-நிலைகளில் நிறைவுறாத
Unshared	—	பிணைப்பில் பங்கேற்காத
Unstable	—	நிலைப்பற்ற
Unsymmetrical	—	சமச்சீரற்ற

V

Vacuum	—	வெற்றிடம்
Vicinal	—	அடுத்தடுத்த
Vinyl halides	—	வைனைல் ஹேலைடுகள்
Visible light	—	பார்வைக் குட்பட்ட ஒளிப் பகுதி

W

Wave length	—	அலைநீளம்
Weakly basic	—	காரத்தன்மை குன்றிய

Y

Yield	—	பலன், விளைச்சல்
Ylides	—	இலிட்கள்

Z

Zwitter ion	—	இருமுனை அயனி